

Zur Kenntnis der Pentadien-1.4-on-3-dicarbonsäure-1.5-ester

Hubert Schöppl

ZUR KENNTNIS DER PENTADIEN-1,4-ON-3-DICARBONSÄURE-1,5-ESTER

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Hubert Schöppl

aus

Amberg

März 1959

Montaigne - Essais

de

Montaigne - Essais

de

Montaigne - Essais

de

Montaigne - Essais

de

Montaigne - Essais

de

Montaigne - Essais

de

Montaigne - Essais

de

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. H. Stetter
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 5. 59

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. H. Stetter

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von März 1956 bis Jan. 1959 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Stetter, danke ich für seine stets bewiesene Hilfsbereitschaft und grosszügige Förderung.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen, Direktor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität München, danke ich für die Möglichkeit, meine Arbeit im Institut durchzuführen.

Ferner gilt mein Dank allen Studenten, die durch präparative Mithilfe an der Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsübersicht

Seite

Theoretischer Teil

I) Einleitung und Ziel der Arbeit	1
II) Dimerisierung von Derivaten des Divinylketons	4
III) Konstitutionsbeweis des dimeren 3-Ketopentadien-1,4-dicarbonsäure-1,5-dimethylesters	8
IV) Reaktionen des Tricyclo-[6.2.0 ^{1,8} .0 ^{3,6}]-decadion-2,7-tetracarbon-säure-4,5,9,10-tetramethylesters	11
V) Versuche zur Darstellung von Divinylketon	23
VI) Michael-Additionen an die Ester der 3-Ketopentadien-1,4-dicarbon-säure-1,5	26
VII) Strukturbeweis des "Äthylesteraddukts"	29
VIII) Reaktionen des 1,2,2-Tricarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylesters	31

Experimenteller Teil

Darstellung des 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylesters	35
Darstellung des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (I) (Tricyclo- [6.2.0 ^{1.8} .0 ^{3.6}] -decadion-2.7-tetracarbonsäure-4.5.9.10-tetramethylester)	35
Darstellung der Diketo-tetracarbonsäure (II)	36
Darstellung der Cyclobutan-tetracarbonsäure-1.2.3.4 (III)	37
Darstellung des Cyclobutan-tetracarbonsäure-1.2.3.4-tetramethylesters (IV)	38
Darstellung des Dianhydrids der Cyclobutan-tetracarbonsäure-1.2.3.4- (V)	38
Darstellung des Dianhydrids der Diketo-tetracarbonsäure (VI)	39
Reduktionsversuche der Diketo-tetracarbonsäure nach Wolff-Kischner	39
Darstellung des Monohydroxy-monoketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (VII) durch katalytische Reduktion mit Platin	40
Versuche zur Hydrierung des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters mit Raney-Nickel als Katalysator	41
Darstellung des Monohydroxy-monoketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (VII) durch partielle Reduktion mit Natriumborant	41
Darstellung des Monochlor-monoketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (VIII)	41
Versuche zur Darstellung des Tetrachlor-tetracarbonsäure-tetramethylesters aus der Diketo-tetracarbonsäure	42
Darstellung des Dichlor-monoketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (IX)	42
Versuch zur Darstellung des Tetrachlor-tetracarbonsäure-tetramethylesters aus dem Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester	43
Versuch zur Darstellung des Di-dithioäthylenketals des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters	43

	Seite
Darstellung des Mono-dithioäthylenketals des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (X)	44
Darstellung des Monohydroxy-tetracarbonsäure-tetramethylesters (XI) .	44
Darstellung der Monohydroxy-tetracarbonsäure (XII)	45
Darstellung des Di-dithioäthylenketals des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (XIII)	45
Darstellung des Tetracarbonsäure-tetramethylesters (XIV)	46
Darstellung der Tetracarbonsäure (XV)	46
Versuch zur Decarboxylierung der Tetracarbonsäure	47
Silbersalzabbau der Tetracarbonsäure	47
Katalytische Hydrierung des beim Silbersalzabbau erhaltenen Rohprodukts	48
Darstellung des Di-dithioäthylenketals der Diketo-tetracarbonsäure (XVI)	48
Darstellung des Di-dithioäthylenketals des "Tetraols" (XVII)	48
Darstellung eines bicyclischen Äthers aus dem zweifach thioketalisierten "Tetraol" (XVIII)	49
Darstellung der "Hexamethylolverbindung" (XIX)	50
Darstellung des Hexa-acetylderivates des "Hexaols" (XX)	51
Darstellung der "Tetrachlorverbindung" (XXI)	51
Versuch zur Darstellung eines tricyclischen Äthers aus dem "Hexaol" mit konz. Schwefelsäure	52
Darstellung eines tricyclischen Äthers aus dem "Hexaol" (XXII)	52
Versuche zur Darstellung des Tosylderivates des "Hexaols"	53
Darstellung des Äthylenketals des Pentanon-3-diols-1.5	54
Darstellung des Di-triphenylmethanderivats des Äthylenketals des Pentanon-3-diols-1.5 (XXIII)	54
Behandlung des Äthylenketals des Pentanon-3-diols-1.5 mit Kaliumbisulfat	55

	Seite
Darstellung des Äthylenketals des Tetrahydro- γ -pyrons (XXIV)	56
Darstellung von Tetrahydro- γ -pyron	56
Versuch einer Addition von Acetondicarbonsäure-dimethylester an den 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylester	57
Darstellung des 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäure- methylesters (XXV)	57
Darstellung des 2.4-Dinitrophenylhydrazons des 1.2.2-Tricarbmethoxy- 4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylesters (XXVI)	58
Darstellung des 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäure- äthylesters (XXVII)	59
Darstellung der 1.2-Dicarboxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäure (XXVIII)	59
Darstellung des 1.2-Dicarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essig- säuremethylesters (XXIX)	60
Darstellung des 2.4-Dinitrophenylhydrazons des 1.2-Dicarbmethoxy- 4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylesters (XXX)	60
Verseifung, Decarboxylierung und Methylierung des 1.2.2-Tricarbmethoxy- 4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäureäthylesters	61
Versuche zur Spaltung der 1.2-Dicarboxy-4-oxo-cyclopentyl-3- essigsäure	61
Darstellung des Lactons der 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl- 3-essigsäure (XXXI)	62
Versuch zur Bildung eines 2.4-Dinitrophenylhydrazons der Verbindung XXXI	63
Versuch zur katalytischen Reduktion des Lactons der 1.2.2-Tricarbmethoxy- 4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäure mit Platin als Katalysator	63
Versuch zur Spaltung des Lactonringes des Lactons der 1.2.2-Tri- carbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäure	63
Darstellung des Lactons der 1.2-Dicarboxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essig- säure (XXXII)	63
Darstellung der 1.2-Dicarboxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXIII)	64

	Seite
Darstellung des Lactons der 1.2-Dicarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXIV)	64
Darstellung des 1.2-Dicarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure-methylesters (XXXV)	65
Darstellung des Lactons der 1.2-Dicarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXIV)	65

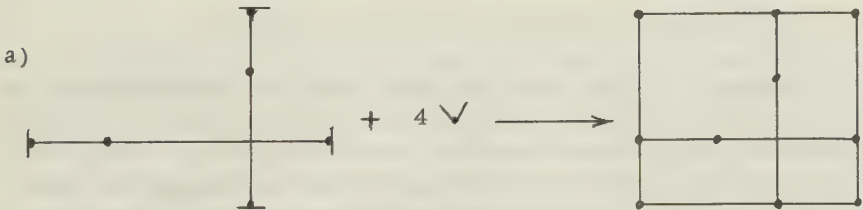
Theoretischer Teil

1) Einleitung und Ziel der Arbeit

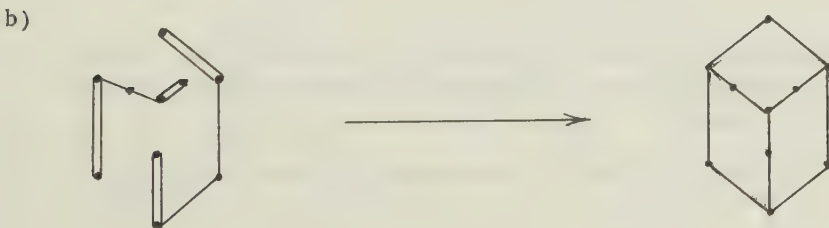
Für die Synthese von Ringsystemen mit Urotropin-Struktur ergeben sich vier Prinzipien, nach denen alle bisher bekannt gewordenen Ringsysteme erhalten werden konnten¹.

Auf das wohl interessanteste Darstellungsprinzip soll näher eingegangen werden. Obwohl ein grosser Teil der bekannten Ringsysteme dieser Struktur nach diesem Prinzip entsteht, ist es bisher niemals bewusst angewandt worden. Alle so entstandenen Ringsysteme verdanken ihre Entstehung dem Zufall.

Man lässt danach zwei lineare, offenkettige Verbindungen unter vierfachem Ringschluss reagieren. Dies kann einmal durch Kondensation von zwei Molekeln einer Verbindung, die drei Atome des zu bildenden Ringsystems enthält, mit vier Molekeln einer bifunktionellen Verbindung geschehen. Dies wird anschaulich, wenn man sich die beiden Molekeln kreuzweise im Raum übereinander vorstellt.

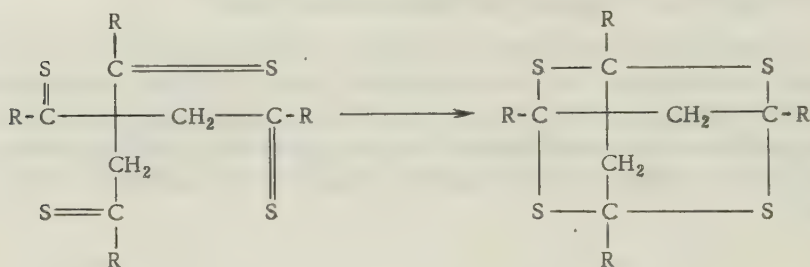


Aber auch "intermolekulare Tetramerisierung" nach dem folgenden Schema ist möglich. Die beiden ringschliessenden Molekeln enthalten dann bereits sämtliche Atome des zu bildenden Ringsystems.

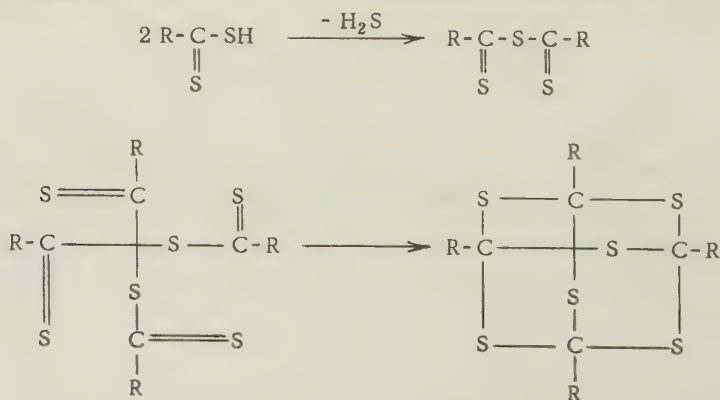


Am attraktivsten dürfte wohl die Bildungsweise b sein, weil hierbei die Frage des Ausgangsmaterials verhältnismässig einfach zu lösen ist. Nach diesem Darstellungsprinzip wurden bereits mehrere Derivate des 2.4.6.8-Tetrathia-adamantans und des 2.4.6.8.9.10-Hexathia-adamantans, sowie Verbindungen mit dem Grundgerüst des 2.4-Dioxa-6.8-dithia-adamantans und des 2.6-Dioxa-4.8-dithia-adamantans erhalten.

Die Bildung des Tetrathia-adamantanringes erfolgt durch Behandlung von β -Diketonen mit Schwefelwasserstoff in einem salzsauren Medium. Der Primärakt ist die Bildung der β -Dithioketone, die darauf in der Weise dimerisieren, dass sich vier C=S-Gruppen intramolekular addieren.

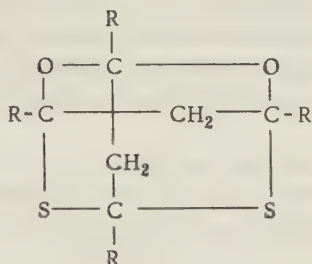
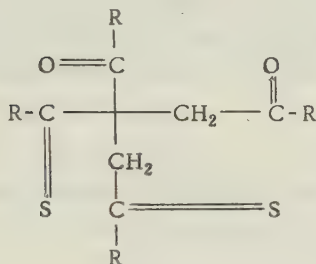


Auf analogem Weg wurden auch eine ganze Anzahl von Verbindungen aus der Reihe des 2.4.6.8.9.10-Hexathia-adamantans gewonnen. Gibt man z.B. zu Dithioessigsäure eine geringe Menge Zinkchlorid, so tritt eine lebhafte Reaktion ein. Es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und das Reaktionsgemisch erstarrt unter Abscheidung von 1.3.5.7-tetramethyl-2.4.6.8.9.10-hexathia-adamantan. Die primäre Reaktion ist wahrscheinlich eine Schwefelwasserstoffabspaltung aus zwei Molekeln Dithioessigsäure. Hierbei bildet sich als Primärprodukt ein Schwefelanalogs des Acetanhydrids. Zwei Molekeln dieser Verbindung vermögen nun zu dimerisieren.

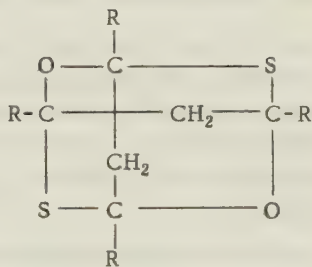
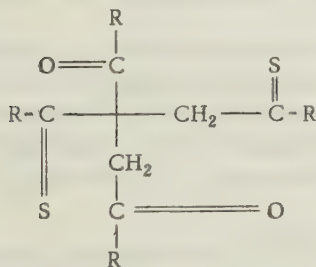


Leitet man bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff in eine 20proz. Lösung von Acetylaceton in konz. Salzsäure, so erhält man an Stelle des zu erwartenden 1.3.5.7-Tetramethyl-2.4.6.8-tetrathia-adamantans zwei isomere Verbindungen.

Im Falle der Bildung des 1.3.5.7-Tetramethyl-2.4-dioxa-6.8-dithia-adamantans lässt sich denken, dass nur ein Carbonylsauerstoff im Acetylaceton gegen Schwefel ausgetauscht wird unter Bildung von Monothio-acetylaceton, welches dann dimerisiert, wobei die Thiocarbonyl-Gruppen und die Keto-Gruppen sich nach Art einer Mischpolimerisation addieren.



Das 1.3.5.7-Tetramethyl-2.6-dioxa-4.8-dithia-adamantan bildet sich durch Addition von einem Mol Acetylaceton an ein Mol Dithio-Acetylaceton nach dem gleichen Prinzip.



Für die Dimerisierung zum Adamantan nach diesem Darstellungsprinzip b würde sich formal als einfachstes Monomeres 1.4-Pentadien anbieten.



Bei dieser Verbindung ist allerdings keine Dimerisierung im gewünschten Sinne zu erwarten, da die Äthylendoppelbindungen zu wenig reaktionsfähig sind und ausserdem leicht Isomerisierung zum 1.3-Pentadien eintreten kann. Man muss sich also nach reaktionsfähigeren 1.4-Dienen umsehen, wo die Doppelbindungen in ihrer Lage fixiert sind. Verbindungen, die diese Voraussetzungen erfüllen, sind Divinylketon und seine Derivate.

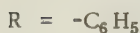
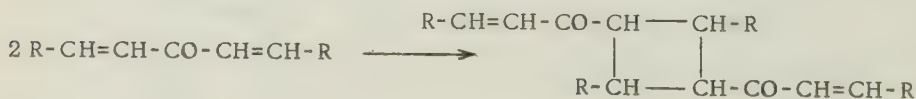
Das Ziel der Arbeit war es, die Reaktionsweisen von Verbindungen vom Typ des Divinylketons näher zu untersuchen, wobei vor allem die Möglichkeit der Dimerisierung im Hinblick auf die Adamantan-Synthese von Interesse war.

II) Dimerisierung von Derivaten des Divinylketons

Bei der Durchsicht der Literatur fiel auf, dass bei zwei Derivaten des Divinylketons, nämlich beim Dibenzalacetone und beim 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylester solche Dimerisierungen beobachtet wurden.

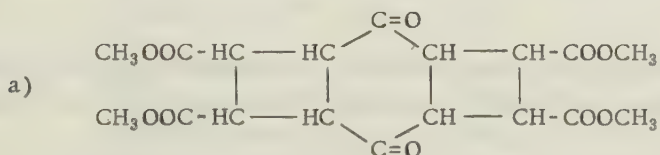
Nach P. PRAETORIUS und F. KORN² wird Dibenzalacetone in 90proz. Ausbeute in das farblose Bis-Dibenzalacetone verwandelt, wenn seine essigsäure Lösung in Gegenwart von Uranylsalzen dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. H. STOBBE und E. FÄRBER berichten³, dass die Additionsverbindungen von Dibenzalacetone mit Uranylchlorid oder Zinnchlorid in Benzol eine Dimerisierung im Sonnenlicht begünstigen.

Das dimere Produkt wird leicht wieder in das monomere verwandelt, wenn es über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird oder wenn es mit einer Quarzlampe bestrahlt wird. Da ausserdem freie Äthylendoppelbindungen anwesend sind, wird eine Dimerisierung nach folgender Gleichung angenommen:

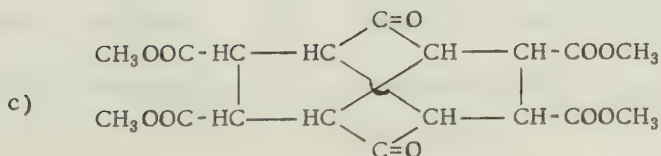
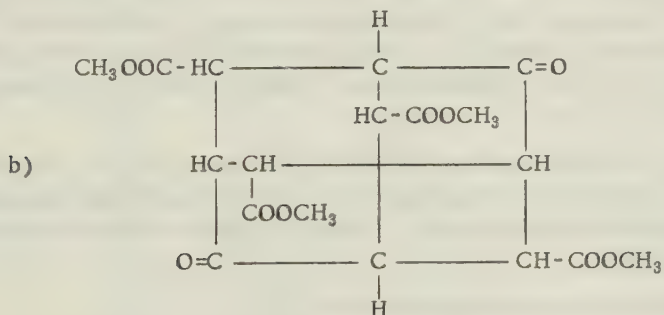


Es hat sich also bei dieser Dimerisierung kein Adamantan-, sondern ein Cyclobutan-Derivat gebildet.

Die Polymerisierung des 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylesters durch Belichten wurde zuerst von F. STRAUS⁴ beobachtet. Er stellte aber keine Betrachtungen an, wie die Polymerisierung verlaufen sein könnte. Später wurde diese Verbindung von H. STOBBE und E. FÄRBER³ genauer untersucht. Die beiden Autoren machten eine Molekulargewichtsbestimmung und stellten fest, dass es sich um ein Dimeres des 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylesters handelt. Sie fanden ferner, dass dieses Dimerisat von Kaliumpermanganat in Eisessig nur langsam oxydiert wird, dass die Verbindung kein Brom addiert, wohl aber mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung reagiert. Die Substanz enthält also keine Äthylengruppe mehr. Die beiden Autoren forderten für das entstandene Dimere folgende Struktur:

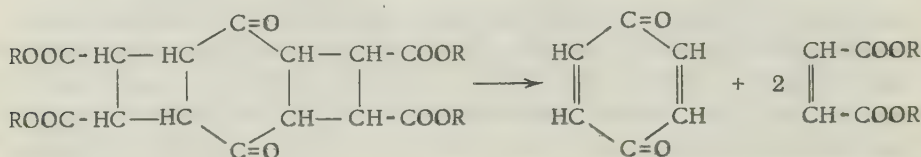


Es ist aber in der Arbeit der beiden Autoren keineswegs bewiesen, dass diese Struktur nun tatsächlich zutrifft. Die Argumente, die H. STOBBE und E. FÄRBER für die Struktur a anführen, würden ebenso für die denkbaren beiden folgenden Strukturen b und c passen.



Bei dieser Schreibweise ist die mögliche Stereoisomerie der drei in Frage kommenden Strukturen a, b und c noch vollkommen unberücksichtigt.

Es sollte in der vorliegenden Arbeit zunächst die Struktur dieses Dimeren aufgeklärt werden. Gegen die Struktur a spricht von vornherein die thermische Stabilität des Esters. Eine Verbindung dieser Struktur sollte thermisch leicht spaltbar sein zu Chinon und Maleinsäureester.



R = -CH₃

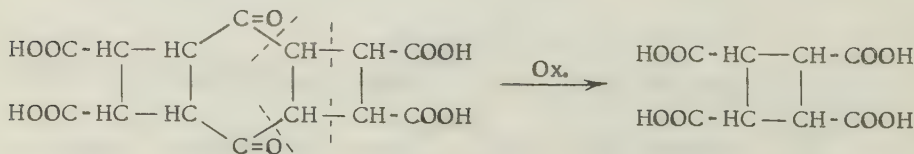
Für die Struktur b des Adamantan-dion-2.6-tetracarbonsäure-4.8.9.10-tetramethylesters sprach der Vergleich des Infrarot-Spektrums mit dem des bekannten Adamantan-dion-2.6-tetracarbonsäure-1.3.5.7-tetramethylesters.

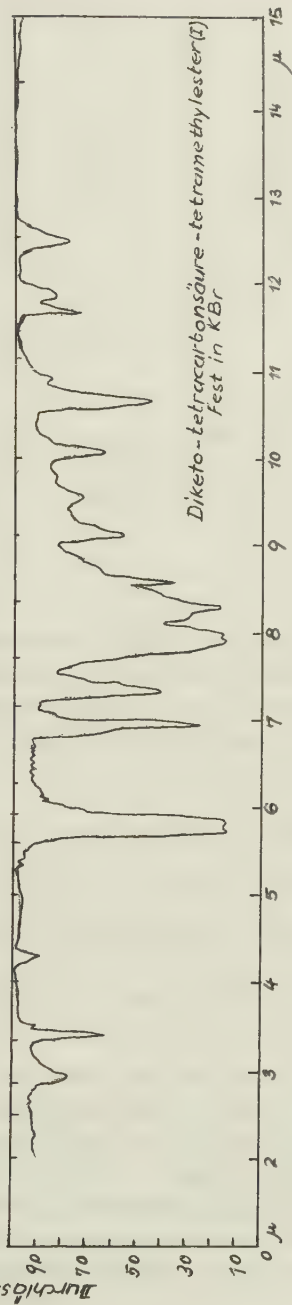
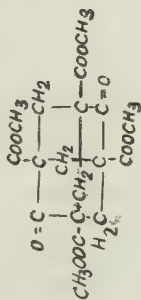
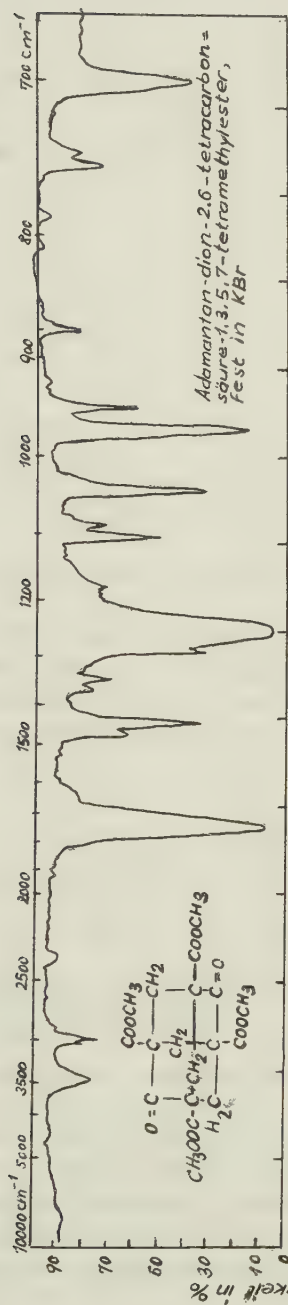
Vergleicht man die Spektren der beiden Ketoester, im Bereich von 1 bis 15 μ , so ergibt sich schon auf den ersten Blick eine grosse Ähnlichkeit. Sieht man von der vollen Übereinstimmung bis zum Bereich von 6 μ ab, so ergeben sich folgende Aspekte:

In beiden Fällen ist je eine Bande bei 1100 cm⁻¹ und bei 940 cm⁻¹ zu finden. Dies entspricht fast genau den Gerüstschwingungen ω_{Ring} im Adamantan, die bei 1101 und bei 966 cm⁻¹ liegen. Die H-Deformationsschwingungen haben im Bereich von etwa 7 μ die den Verhältnissen der beiden Ketoester entsprechenden Absorptionen.

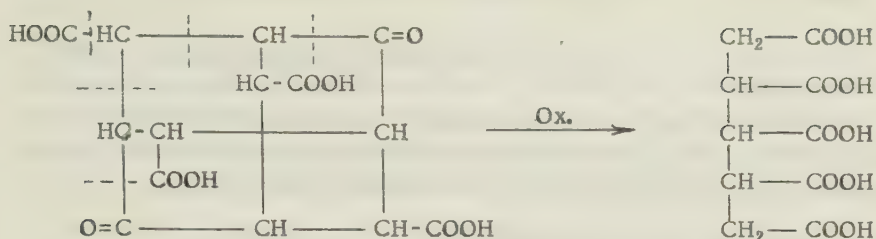
Für einen chemischen Strukturbeweis schien der oxydative Abbau des verseiften Dimerisierungsproduktes am geeignetsten. Dabei können theoretisch für alle drei in Frage kommenden Strukturen a, b und c drei grössere charakteristische Spaltstücke auftreten:

aus a würde Cyclobutan-tetracarbonsäure resultieren:

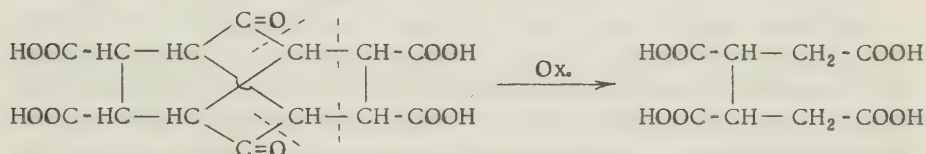




aus b könnte Pentan-pentacarbonsäure entstehen:



aus c sollte Butan-tetracarbonsäure erhalten werden:



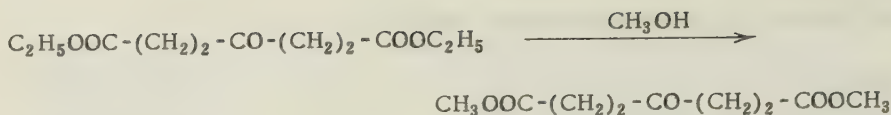
---- Stellen des oxydativen Angriffes

Da die Ester dieser drei in Frage kommenden Spaltstücke wahrscheinlich besser zu reinigen sind, als die zugrunde liegenden Säuren, ist es zweckmässig, für den analytischen Vergleich, vor allem die entsprechenden Methylester dieser drei Bruchstücke heranzuziehen. Für die Methylester würden dabei folgende Werte resultieren:

für a)	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$	C 50.00	H 5.60	Mol.Gew. 288.2
für b)	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$	C 49.72	H 6.12	Mol.Gew. 362.3
für c)	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$	C 49.65	H 6.25	Mol.Gew. 290.3

Die Herstellung des 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylesters erfolgte über folgendem Weg:

Als Ausgangsprodukt diente Furfural, das in die Furfuracrylsäure übergeführt wurde^{5,6}, welche direkt in den 3-Ketopimelinsäurediäthylester verwandelt wurde⁷. Zur Herstellung des 3-Ketopimelinsäuredimethylesters konnte in der Literatur keine geeignete Vorschrift gefunden werden. Deshalb wurde der Äthylester mit Methanol umgeestert, wobei konz. Schwefelsäure als Katalysator verwendet wurde. Dabei konnte in 93.5proz. Ausbeute der Methylester isoliert werden. Es erwies sich als zweckmässig, gleich das Rohprodukt weiter zu verarbeiten.



Die Bromierung des Methylesters erfolgte in Abänderung der Vorschrift von F. STRAUS⁴ in Tetrachlorkohlenstoff. Dabei konnte in wesentlich besserer Ausbeute der Dibrom-aceton-diessigsäure-dimethylester erhalten werden.

Zur Überführung in den 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylester wurde die Dibromverbindung nach der Vorschrift von F. STRAUS⁴ mit Chinolin bei 50° der Bromwasserstoffabspaltung unterworfen.

Die Dimerisierung des 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylesters erfolgt bereits langsam durch Tageslicht. Dabei wandeln sich die gelben Kristalle des ungesättigten Esters mit einem Schmelzpunkt von 169° in den dimeren Ester um, der farblos ist und einen Schmelzpunkt von 247° besitzt. Die glatteste Überführung in den dimeren Ester wurde erreicht bei der Bestrahlung des feingepulverten, sehr reinen Esters, wobei man häufiger für eine Durchmischung sorgte. Man kann z.B., auf diese Weise 30 g des Monomeren nach 1 bis 2tägigem Bestrahlen mit einer Lampe quantitativ in das dimere Produkt umwandeln. Dabei wurde festgestellt, dass zum Erreichen dieser Ausbeute in dieser Zeit ein hoher Reinheitsgrad erforderlich ist.

Versuche, bei denen die Bestrahlung in Lösungsmitteln, wie z.B. in Benzol, durchgeführt wurden, ergaben nur sehr geringe Mengen des dimeren Produkts. In der Hauptsache trat dabei Verharzung ein. In der gleichen Weise erwies sich auch der Diäthylester der 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5 als ungeeignet für die Dimerisierung. Hier konnte überhaupt kein dimerer Ester isoliert werden. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von F. STRAUSS⁴ überein. Offensichtlich ist im Kristallgitter des Dimethylesters bereits eine Lage der Moleküle vorgegeben, welche die Dimerisierung begünstigt.

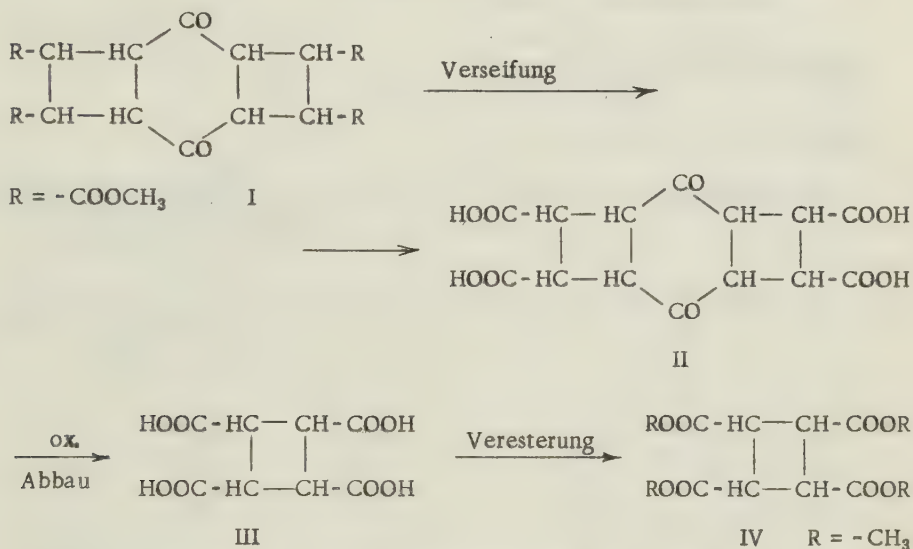
III) Konstitutionsbeweis des dimeren 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylesters

Die Verseifung des dimeren Produkts (I) mit Salzsäure und Eisessig lieferte in 93proz. Ausbeute glatt die Diketotetracarbonsäure (II).

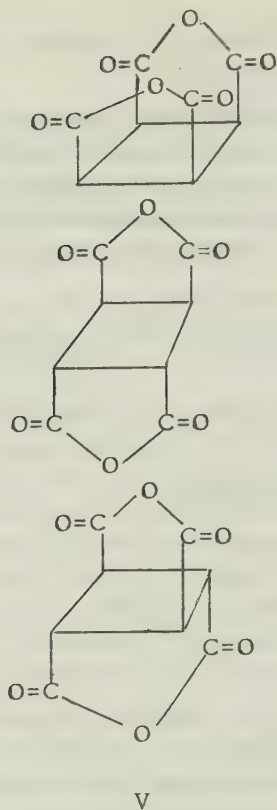
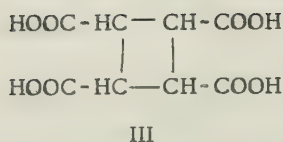
Um den Strukturbeweis zu führen, wurde nun diese Diketotetracarbonsäure dem oxydativen Abbau unterworfen. Es wurde sowohl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser als auch durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig die gleiche Säure erhalten, was auf Grund des Infrarotspektrums eindeutig sicherge-

stellt wurde. Die C,H-Werte stimmen auf die Cyclobutan-tetracarbonsäure-1.2.3.4 (III).

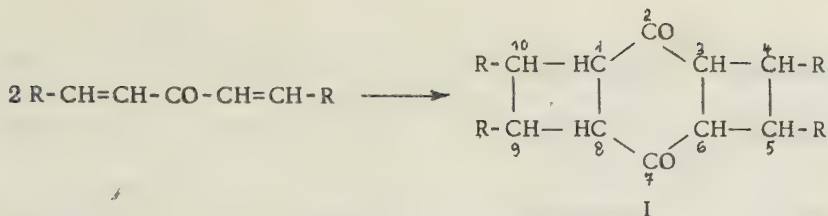
Von der entstandenen Säure wurde durch Veresterung mit Diazomethan der Methylester dargestellt. Davon wurden die C,H-Werte und das Molekulargewicht bestimmt. Das Molekulargewicht schloss aus, dass als Spaltprodukt Pentan-penta-carbonsäure entstanden ist. Die Doppelbestimmung der C,H-Analyse wies eindeutig auf den Cyclobutan-tetracarbonsäure-1.2.3.4-tetramethylester (IV) hin.



Die Cyclobutan-tetracarbonsäure-1.2.3.4 (III) konnte durch kurzes Kochen mit Acetylchlorid in das bicyclische Dianhydrid (V) übergeführt werden, was durch die C,H-Analyse und durch die Infrarotaufnahme bewiesen wurde. Die Bildung des Dianhydrids, die unter Bedingungen durchgeführt wurde, unter denen erfahrungsgemäss keine Umlagerung von Carboxylgruppen stattfindet⁸, lässt die Möglichkeit von drei Strukturen für das Dianhydrid offen.



Das Auftreten der Cyclobutan-tetracarbonsäure (III) beim oxydativen Abbau kann als Beweis für die von H. STOBBE und E. FÄRBER angegebene Formel gewertet werden. Bei der Dimerisierung des 3-Ketopentadien-1,4-dicarbonsäure-1,5-dimethylesters ist also Tricyclo-[6.2.0^{1.8}.0^{3.6}]-decadion-2,7-tetracarbonsäure-4,5,9,10-tetramethylester (I) entstanden. Für diese exakte Bezeichnung des "dimeren Esters" wurden jedoch in der vorliegenden Arbeit entsprechende einfachere Namen gewählt.

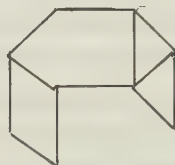


R = -COOCH₃

Tricyclo-[6.2.0^{1.8}.0^{3.6}]-deca-
dion-2.7-tetracarbonsäure-
4.5.9.10-tetramethylester
bzw. "Diketo-tetracarbonsäure-
tetramethylester"

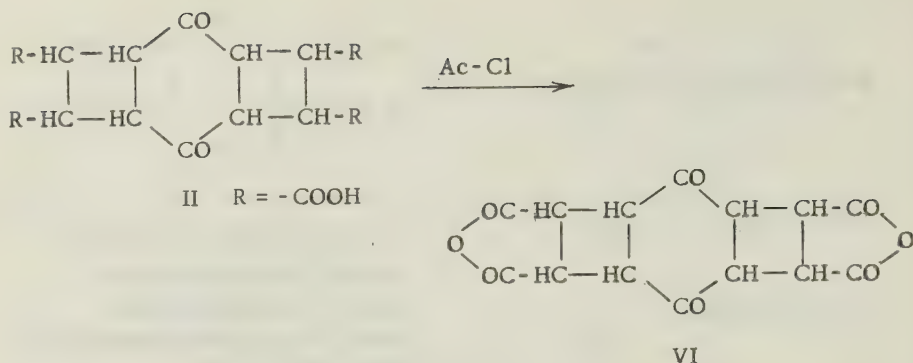
IV) Reaktionen des Tricyclo-[6.2.0^{1.8}.0^{3.6}]-decadion 2.7-tetracarbonsäure-4.5.9.10-tetramethylesters.

Für das bewiesene Ringsystem erscheinen zwei Strukturen (eine endo- oder eine exo-Form) möglich.



Diese beiden möglichen Formen werden aber bei den folgenden Formulierungen nicht berücksichtigt.

Um einen Anhaltspunkt für die räumliche Anordnung der Carboxylgruppen am Ringsystem zu erhalten, wurde versucht mit Acetylchlorid eine Anhydridbildung der Diketo-tetracarbonsäure(II) zu erreichen. Es wurde in kristalliner Form ein Dianhydrid (VI) isoliert, wodurch die cis-Stellung von je zwei Carboxylgruppen als gesichert gelten kann, da unter diesen Bedingungen Umlagerungen von Carboxylgruppen bisher nicht beobachtet worden sind⁸.

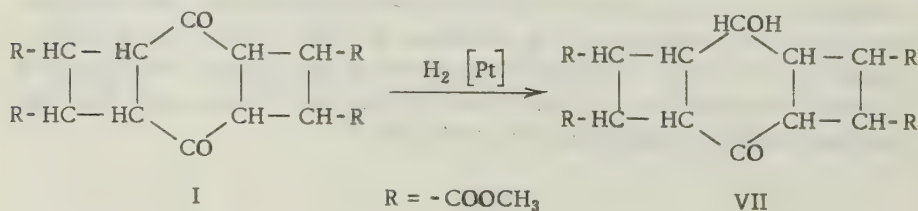


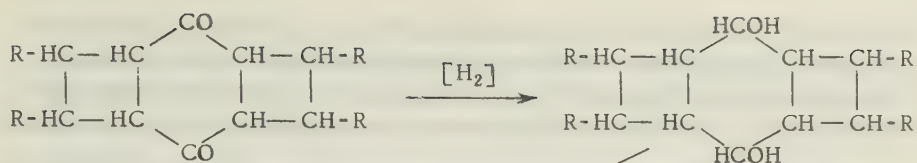
Nachdem die Struktur des dimeren Esters (I) durch den oxydativen Abbau eindeutig geklärt war, wurde versucht, durch Abwandeln der funktionellen Gruppen in diesem Ringsystem, weitere Derivate zu erhalten, wobei auch die Möglichkeit der Gewinnung des dem Ester I zu Grunde liegenden reinen Kohlenwasserstoffes untersucht werden sollte.

Zunächst wurden Reduktionsversuche der Diketo-tetracarbonsäure (II) nach Wolff-Kischner angestellt. Dabei konnten trotz verschiedener Bedingungen, selbst im Bombenrohr, keine definierten Reaktionsprodukte erhalten werden.

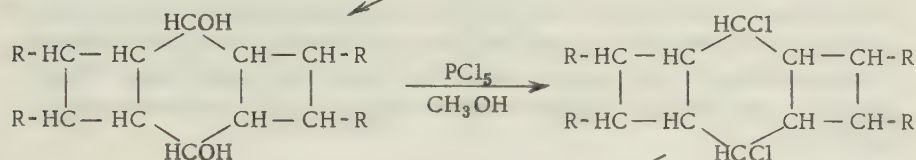
Nachdem die Wolff-Kischner Reduktionen fehl geschlagen waren, was auf Grund der Cyclobutanstruktur nicht allzusehr überraschte, wurden Abbau-Reaktionen nach nebenstehendem Formelschema in Erwägung gezogen.

Es gelang nicht durch katalytische Hydrierung mit Platinoxid in Dioxan bei dem Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester (I) beide Carbonylgruppen in sekundäre Hydroxylgruppen überzuführen. Die Substanz nahm immer nur die Hälfte der für die Reduktion der beiden Ketogruppen berechneten Menge an Wasserstoff auf. Die Analyse fordert eine halbseitige Hydrierung, d.h. es ist nur eine Carbonylgruppe angegriffen worden. Die Infrarotaufnahme von VII zeigt im Gegensatz zu der des Ausgangsprodukts eine Hydroxylbande. Bei dieser Hydrierung ist also ein Monoketo-monohydroxy-tetracarbonsäure-tetramethylester (VII) entstanden.

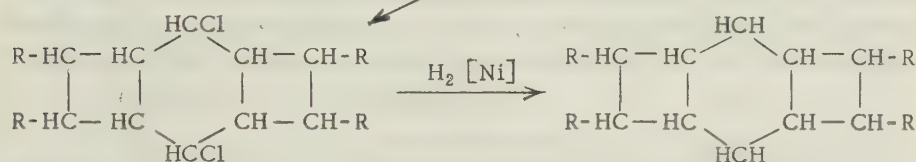




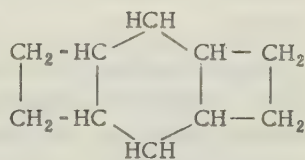
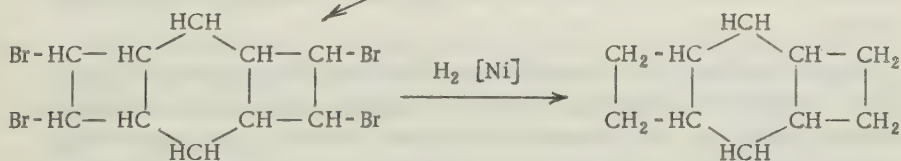
Verseifung



Verseifung



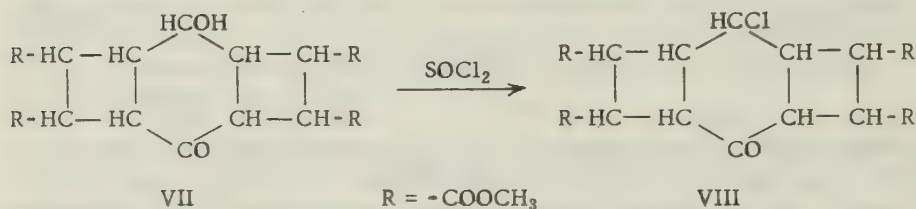
Silbersalz-
Abbau



Da die Hydrierung des dimeren Esters mit Platin als Katalysator nicht zu dem gewünschten "Dihydroxyester" führte, wurden Hydrierungsversuche mit Raney-Nickel als Katalysator gemacht. Dabei konnte unter verschiedenen Bedingungen, auch bei Zusatz von Triäthylamin⁹, keine Wasserstoffaufnahme erreicht werden.

Die partielle Reduktion mit Natriumborarat verlief auch wieder einseitig und führte zu der bereits erwähnten Verbindung VII.

Zur Sicherstellung der Konstitution des Monoketo-monohydroxy-tetracarbonsäure-tetramethylesters (VII) wurde die Hydroxylgruppe gegen Chlor ausgetauscht. Zu diesem Zweck wurde die Verbindung VII mit überschüssigem Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin mehrere Stunden auf dem Dampfbad erwärmt. Dabei gelang die Darstellung des Monoketo-monochlor-tetracarbonsäure-tetramethylesters (VIII).

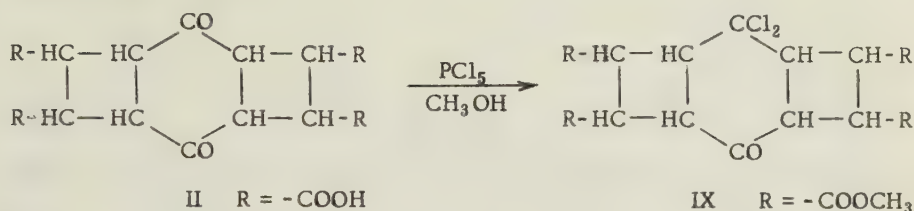


Die Hydrierung ist also tatsächlich einseitig verlaufen. Diese Ungleichwertigkeit der beiden Carbonylgruppen könnte ihre Ursache in einer stärkeren sterischen Abschirmung einer der beiden Carbonylgruppen durch Estergruppen haben. Am Modell lassen sich je nach Stellung der Estergruppen am Ring, Strukturen herstellen, für die eine solche sterische Behinderung einer Carbonylgruppe in Frage kommt.

Da offensichtlich über eine Hydrierung die beiden Ketogruppen nicht oder nur sehr schwer wegzuschaffen sind, wurde versucht, ausgehend von der Diketo-tetracarbonsäure (II), mit Phosphorpentachlorid die beiden Ketogruppen durch je zwei Chloratome zu ersetzen. Deshalb wurde die Säure II mit überschüssigem Phosphorpentachlorid mehrere Stunden im Ölbad auf 120 bis 130° erhitzt. Bei der Aufarbeitung zeigte sich jedoch, dass die gewählten Reaktionsbedingungen wahrscheinlich zu stark waren, denn alle Anzeichen sprachen dafür, dass das Molekül aufgespalten wurde.

Nun wurde die gleiche Reaktion noch einmal unter milderer Bedingungen versucht, um eine Spaltung zu verhindern. Zu diesem Zweck wurde die Säure II wieder mit überschüssigem Phosphorpentachlorid versetzt. Zur Verdünnung wurde noch Phosphoroxychlorid zugegeben. Dieses Mal wurde nur eine Stunde auf dem Dampfbad erwärmt. Das dabei entstandene Säurechlorid wurde nicht isoliert, sondern

gleich mit abs. Methanol versetzt und die Lösung nach beendeter Reaktion einige Zeit zum Sieden erhitzt. Dabei begann bereits die Kristallisation des Esters IX, die durch Stehenlassen im Eisschrank vervollständigt wurde. Die farblosen Kristalle konnten als Dichlor-monoketo-tetracarbonsäure-tetramethylester (IX) identifiziert werden.



Bei dieser Reaktion wurde also, wie bei der katalytischen Hydrierung, wieder nur eine Carbonylgruppe angegriffen.

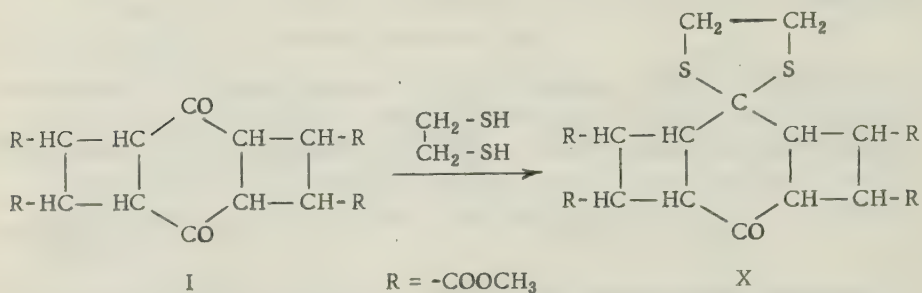
Auch Versuche, den Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester (I) direkt mit Phosphorpentachlorid umzusetzen, schlugen fehl. Es wurden dabei trotz sehr harter Bedingungen die Carbonylgruppen nicht angegriffen. Bei der Aufarbeitung resultierte immer wieder Ausgangsmaterial.

Nachdem bei dem Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester (I) durch die beschriebenen Methoden die beiden Ketogruppen nicht entfernt werden konnten, blieb als erfolgversprechendster Weg nur noch die Thioketalisierung und eine anschliessende Desulfurierung übrig. Versuche dieser Art wurden in den letzten Jahren schon bei verschiedenen Verbindungen ausprobiert und führten teilweise zum Erfolg.

Der erste Versuch zur Bildung eines Thioketals bei dem dimeren Ester wurde in enger Anlehnung an die Arbeiten von W. VOSER, O. JEYER und L. RUZICKA¹⁰ ausgeführt. Dabei wurde der Ester I in Chloroform suspendiert und dazu überschüssiges Dithioglykol gegeben. In diese Suspension wurde unter Eiskühlung mehrere Stunden ein kräftiger Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Dabei wurde jedoch das Ausgangsprodukt nicht angegriffen. Da die bekannten Vorschriften zur Thioketalisierung in der Kälte arbeiten und der Ester I offensichtlich bei diesen Bedingungen nicht angegriffen wird, wurden andere Bedingungen gewählt.

Dabei gelang die Darstellung des Mono-dithioäthylenketals des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (X). Der Versuch wurde in siedendem Benzol am Wasserabscheider durchgeführt. Es wurde ein kleiner Überschuss an Dithioglykol genommen. Die Menge Dithioglykol wurde so berechnet, dass sie für die Thioketalisierung der beiden Ketofunktionen ausreichen sollte. Als Katalysator wurde eine grössere Menge p-Toluolsulfonsäure verwendet. Auf Grund der Analyse konnte

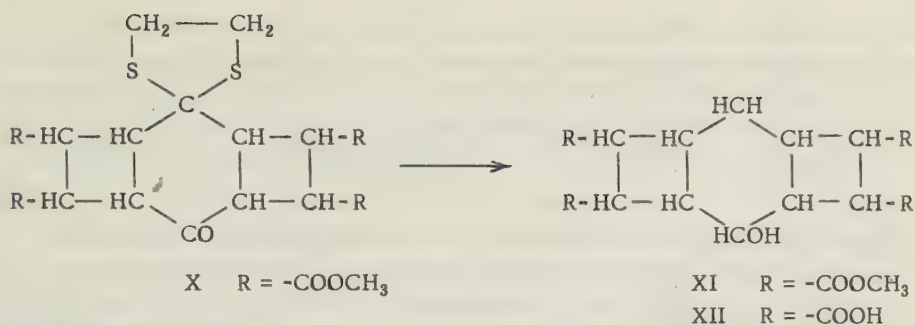
eindeutig festgestellt werden, dass die Ketalisierung nur an einer Ketogruppe eingetreten ist. Diese Reaktion ist also ähnlich verlaufen, wie die bereits erwähnte katalytische Hydrierung und wie der direkte Austausch einer Ketogruppe durch Chlor, wo auch nur eine Carbonylgruppe im Molekül reagiert hat.



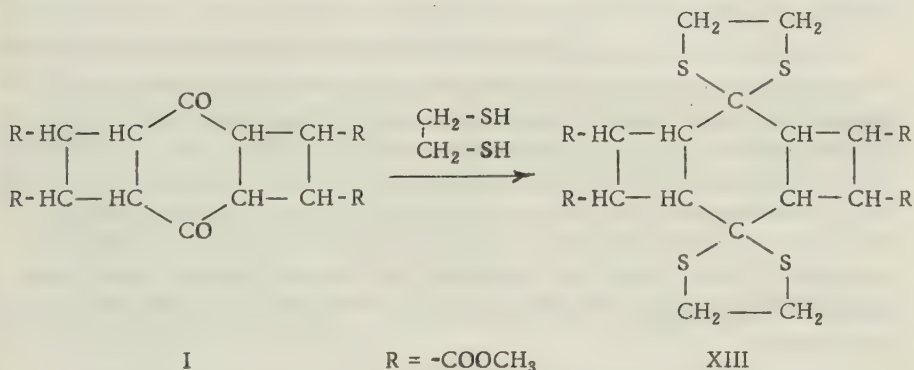
Das entstandene Mono-dithioäthylenketal (X) wurde nun einer Desulfurierung unterworfen. Desulfurierungen ähnlicher Art sind in der neueren Literatur beschrieben. Das Thioetherketal wird dabei mit einem grossen Überschuss an Raney-Nickel gekocht.

In dem vorliegenden Fall gelang die Desulfurierung durch längeres Kochen mit Raney-Nickel. Die Ausbeute war zuerst sehr schlecht, doch konnte sie durch Verwendung von frisch hergestelltem Raney-Nickel¹¹ gesteigert werden. Interessant an dem vorliegenden Fall ist, dass neben der Desulfurierung eine Hydrierung der nicht angegriffenen Ketogruppe erfolgte. Der dabei entstandene Monohydroxy-tetracarbonsäure-tetramethylester (XI) wurde auf Grund der Analysen als solcher identifiziert. Ausserdem wurde von dieser Verbindung eine Infrarotaufnahme gemacht. Daraus war ersichtlich, dass die entstandene Verbindung im Gegensatz zum Mono-dithioäthylenketal (X) eine Hydroxylbande enthielt. Die Infrarotaufnahme bestätigt also die geforderte Verbindung XI.

Der entstandene Monohydroxy-tetracarbonsäure-tetramethyl-ester (XI) wurde sauer verseift. Daraus wurde in fast quantitativer Ausbeute die Monohydroxy-tetracarbonsäure (XII) erhalten.



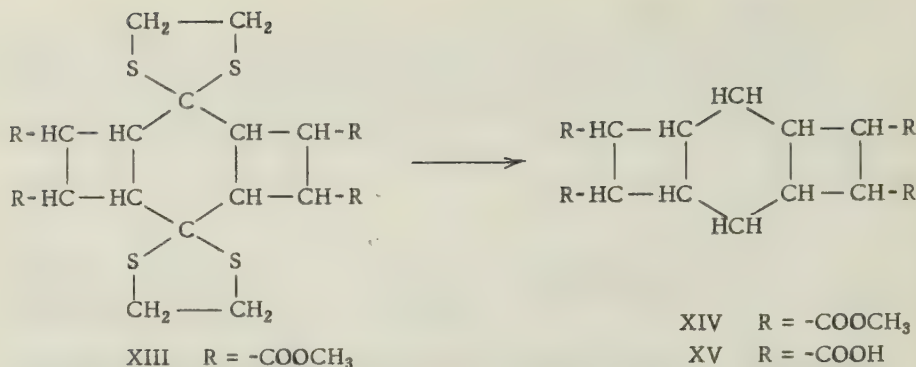
Nun wurde versucht unter stärkeren Bedingungen eine zweiseitige Thioketalisierung zu erzwingen. Der Ester I wurde deshalb mit einem sehr grossen Überschuss Dithioäthylenglykol und einer grösseren Menge p-Toluolsulfonsäure ohne Lösungsmittel unter Rühren auf 80° erhitzt. Durch diese verstärkten Bedingungen gelang auch tatsächlich eine Thioketalisierung an den beiden Ketogruppen und führte zur Bildung des Di-dithioäthylenketals des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (XIII).



Es ist auf Grund dieses letzten Ergebnisses anzunehmen, dass auch bei denjenigen Reaktionen, wo bis jetzt nur eine Ketogruppe angegriffen wurde, durch entsprechende Variation der Bedingungen, ein Angriff auf beide Ketogruppen möglich ist.

Durch Desulfurierung mit Raney-Nickel in abs. Methanol wurde das Di-dithioäthylenketal des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters in den Tetracarbonsäure-tetramethylester (XIV) übergeführt.

Durch Verseifung in Eisessig und konz. Salzsäure wurde der Tetracarbonsäure-tetramethylester (XIV) in fast quantitativer Ausbeute in die Tetracarbonsäure (XV) übergeführt.



Um die Tetracarbonsäure (XV) in den zugrunde liegenden reinen Kohlenwasserstoff überzuführen, wurde zunächst der wenig aussichtsreiche, aber dafür sehr schnell ausführbare Versuch der Decarboxylierung angestellt. Zu diesem Zweck wurde diese Tetracarbonsäure mit Kupferpulver vermischt, und in einem Bombenrohr auf Rotglut erhitzt. Dabei wurden nur sehr geringe Mengen, eines uneinheitlichen Öls erhalten, aus dem es nicht gelang eine einheitliche Verbindung abzutrennen.

Der Abbau der Carboxylgruppen in der Tetracarbonsäure (XV) wurde nun auf dem gleichen Weg versucht, wie er bei der Adamantan-tetracarbonsäure-1.3.5.7 durchgeführt wurde¹². Dabei konnte durch den Silbersalz-Abbau der zuletzt genannten Säure mit Brom nach Hunsdiecker in guter Ausbeute das 1.3.5.7-Tetrabrom-adamantan erhalten werden. Es wurden im Falle der Säure XV die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt, wie sie bei der Adamantan-tetracarbonsäure-1.3.5.7 genommen wurden. Dabei war von vornherein mit einer Komplikation zu rechnen, bedingt durch die 1.2-Stellung der Carboxylgruppen. Bei 1.2-Stellung der Carboxylgruppen treten bei geeigneter sterischer Lage immer zugleich Lactone auf.

Der Silbersalz-Abbau der Säure XV ergab als Reaktionsprodukt ein hellgelbes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Lediglich bei einer kleinen Probe konnten Ansätze einer Kristallisation beobachtet werden. Erschwert wurden die Kristallisationsversuche dadurch, dass nur sehr wenig Material zur Verfügung stand. Carboxylgruppen sind bei dem erhaltenen Produkt mit Sicherheit ausgeschlossen, da bei der Aufarbeitung mit Natronlauge ausgeschüttelt wurde.

Da eine Reinigung des Rohprodukts wegen der sehr schlechten Ausbeute nicht möglich war, wurde das Rohprodukt direkt der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von alkoholischem Alkali unterworfen. Die Wasserstoffaufnahme verlief ähnlich wie bei dem 1.3.5.7-Tetrabrom-adamantan¹² und erreichte etwa die Hälfte

der berechneten Menge. Die Aufarbeitung ergab sehr wenig Öl, das mit Kristallen durchsetzt war. Die Isolierung dieser Kristalle bereitete grosse Schwierigkeiten. Es gelang nicht sie vollständig von anhaftendem Öl zu befreien. Dem campherartigen Geruch nach und auf Grund der hohen Flüchtigkeit könnte es sich durchaus um den reinen Kohlenwasserstoff handeln, der dem dimeren Ester (I) zugrunde liegt.

Von diesen wenigen Kristallen dieses vermeintlichen reinen Kohlenwasserstoffs wurde ein Infrarotspektrum aufgenommen. Dieses zeichnete sich durch sehr grosse Einfachheit aus und spricht für das Vorhandensein eines Kohlenwasserstoffs mit hoher Symmetrie. Das Fehlen von funktionellen Gruppen in diesem Spektrum bestätigt die Annahme eines solchen reinen Kohlenwasserstoffs.

Die sehr schlechte Ausbeute beim Silbersalz-Abbau nach HUNSDIECKER kann durch eine weitgehende Spaltung des Cyclobutan-Ringsystems unter diesen Bedingungen hervorgerufen werden.

Durch Verseifung mit konz. Salzsäure und Eisessig wurde aus dem Di-dithioäthylenketal des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (XIII) das Di-dithioäthylenketal der Diketo-tetracarbonsäure (XVI) gewonnen. Erwartungsgemäss wurden unter diesen Bedingungen nur die vier Esterfunktionen verseift, während die zwei Ketalgruppierungen nicht angegriffen wurden.

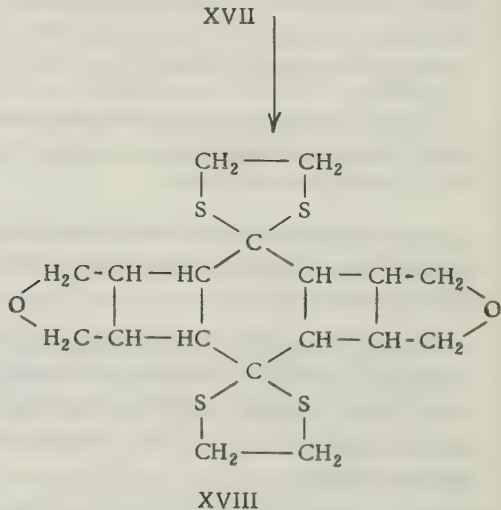
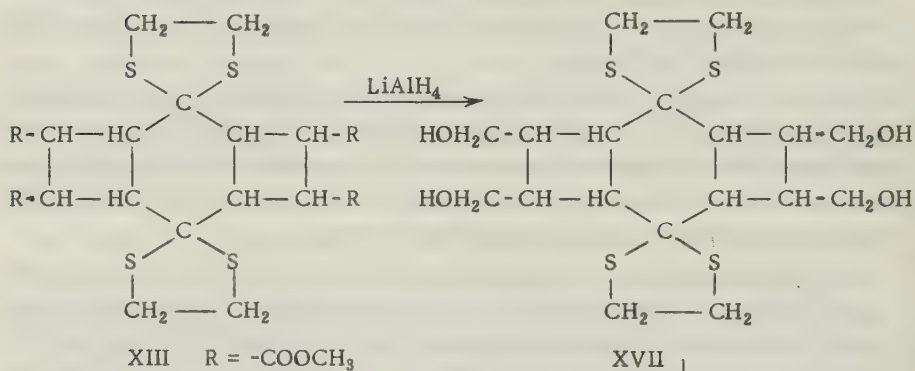
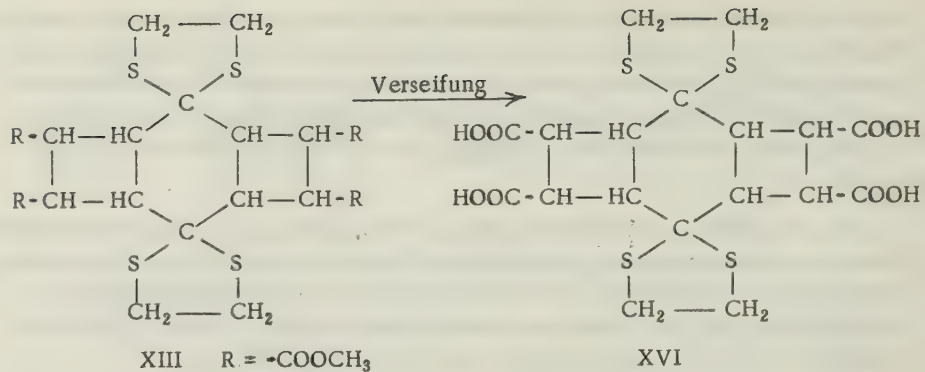
Ausserdem wurde das Di-dithioäthylenketal des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (XIII) der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid unterworfen. Dabei resultierte das Di-dithioäthylenketal des entsprechenden „Tetraols“ (XVII). Es wurden also lediglich die vier Esterfunktionen reduziert, während die Ketalbindungen unter diesen Bedingungen stabil waren.

Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure wurde aus diesem „Tetraol“ ein bicyclischer Äther unter Abspaltung von 2 Mol Wasser erhalten. Dies ging eindeutig aus der Infrarotaufnahme hervor.

Zu demselben bicyclischen Äther (XVIII) gelangt man, wenn man das „Tetraol“ (XVII) in der Hitze mit p-Toluolsulfonsäurechlorid behandelt. (S. umstehen- des Formelschema.)

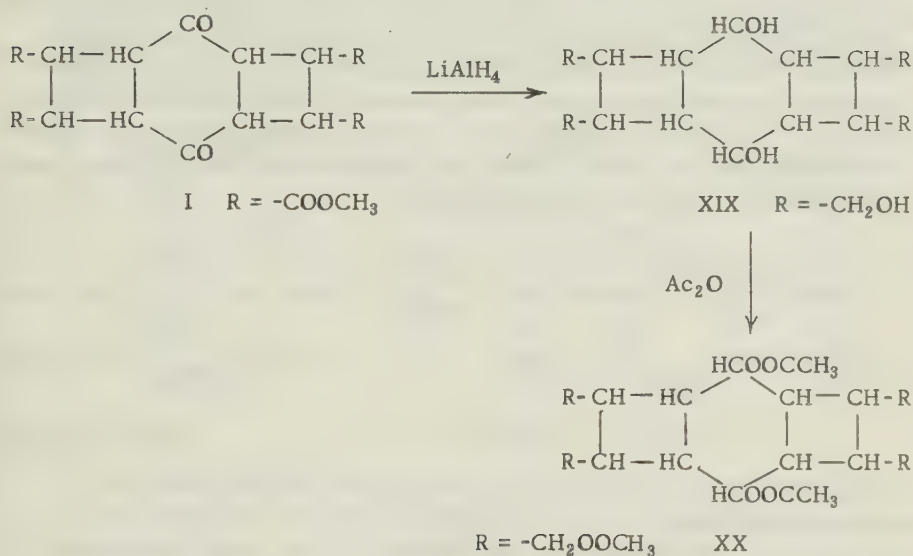
Ausser den erwähnten Reaktionen schien die Darstellung der Hexamethylolverbindung interessant. In dieser Verbindung sollten die Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden. Dabei wäre das entsprechende Hexachlorderivat zu erwarten. Durch Reduktion mit Raney-Nickel sollte dann die Tetramethylverbindung erhalten werden.

Die Hexamethylolverbindung (XIX) wurde durch Reduktion des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (I) mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid erhalten.



Es gelang auf zwei Wegen zu dieser Verbindung zu kommen. Bei dem ersten Weg wurde, wegen der schweren Löslichkeit des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (I) in Tetrahydrofuran, mit einem Soxhlet gearbeitet, während man bei dem zweiten Weg einfach die heisse Suspension des Esters in Tetrahydrofuran in die Alanat-Aufschlämmung schnell zutropfen liess. In beiden Fällen gelangte man zu farblosen Kristallen. Die Ausbeute war bei beiden Wegen fast quantitativ.

Zur Sicherstellung der Konstitution wurde aus dem "Hexaol" (XIX) das Hexaacetylderivat (XX) dargestellt. Dabei wurden erwartungsgemäss die sechs Hydroxylgruppen acetyliert.



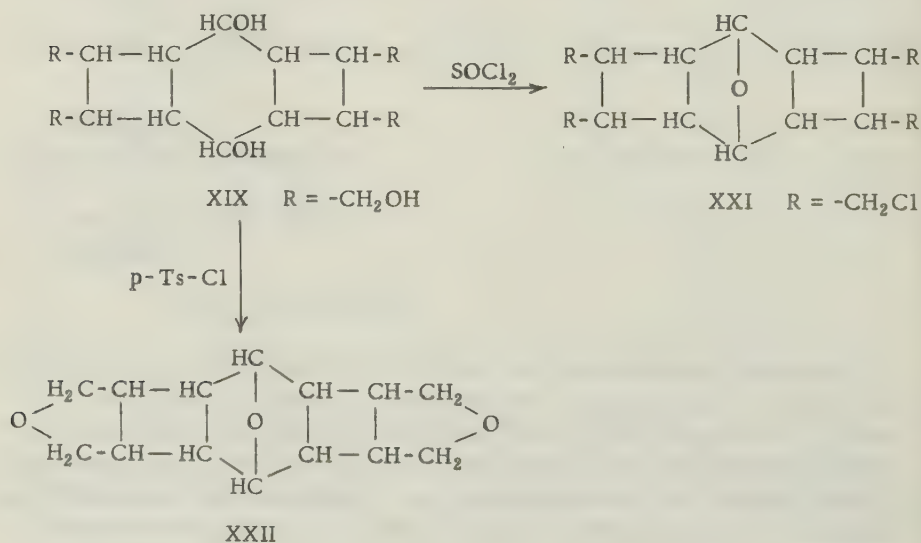
Der nächste Schritt war nun der Austausch der Hydroxylgruppen gegen Chlor in der Hexamethylolverbindung (XIX). Bei diesem Austausch wurden nicht wie erwartet, alle sechs Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt, sondern es wurden nur vier Hydroxylgruppen durch Chlor ausgetauscht, während bei den restlichen zwei Hydroxylgruppen eine Wasserabspaltung unter Ausbildung einer Ätherbrücke eingetreten ist. Die Reaktion führte in 70proz. Ausbeute zur "Tetrachlorverbindung" (XXI).

Der Versuch, aus dem "Hexaol", mit konz. Schwefelsäure einen tricyclischen Äther darzustellen gelang nicht.

Die Darstellung eines solchen tricyclischen Äthers (XXII) aus dem "Hexaol" gelang jedoch mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in abs. Pyridin in der Hitze. Auf Grund der C,H-Analyse muss bei dieser Reaktion eine dreifache Wasserabspaltung

eingetreten sein unter Ausbildung eines tricyclischen Äthers. Die qualitative Analyse bestätigte dieses Ergebnis, denn in der neu entstandenen Verbindung war weder Schwefel, noch Halogen nachzuweisen. Die Infrarotaufnahme lässt auch auf eine tricyclische Ätherbildung schliessen, denn es sind keine Hydroxylabsorptionen im Molekül mehr vorhanden.

Wahrscheinlich erfolgt die Ätherbildung symmetrisch im Sinne untenstehender Formel. Dafür spricht die bicyclische Ätherbildung des Di-dithioäthylenketals des "Tetraols" (XVII). Hier wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei der Ätherbildung des "Hexaols" mit p-Toluolsulfonsäurechlorid ein bicyclischer Äther (XVIII) gebildet. Da in diesem Falle je zwei primäre Hydroxylgruppen die Ätherbildung eingingen, bilden bei der tricyclischen Ätherbildung wahrscheinlich einerseits wieder je zwei primäre Hydroxylgruppen und andererseits die zwei sekundären Hydroxylgruppen den Äther. In diesem symmetrischen Sinne wurde auch die "Tetrachlorverbindung" XXI formuliert. Allerdings blieben bei diesen Formulierungen, wie bereits erwähnt, die Möglichkeiten einer exo- bzw. endo-Form dieser Verbindungen unberücksichtigt.

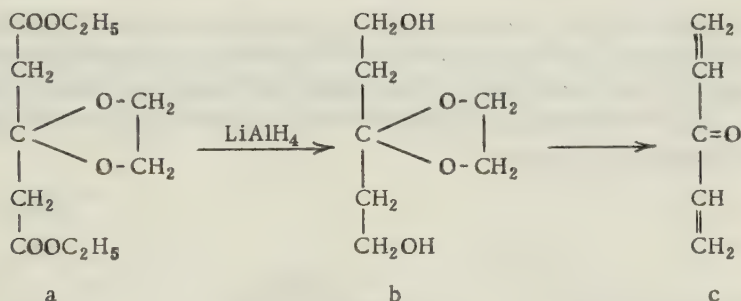


Da wegen des Erhitzens des "Hexaols" mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin eine Verätherung eingetreten ist, wurde nun versucht durch Behandeln des "Hexaols" mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in der Kälte eine Tosylierung zu erreichen. Es gelang dabei zwar ein schwefelhaltiges Rohprodukt zu fassen, doch spaltete dieses Rohprodukt sehr schnell p-Toluolsulfonsäure ab.

V) Versuche zur Darstellung von Divinylketon

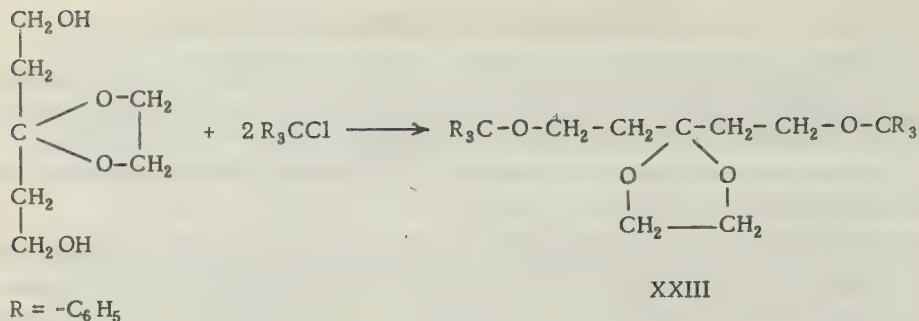
Wie bereits eingangs erwähnt, wäre es besonders vorteilhaft, wenn es gelänge, Divinylketon zu dimerisieren. Leider ist bis jetzt nur ein sehr umständliches russisches Verfahren zur Darstellung von Divinylketon bekannt¹³. Es wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit kurz versucht, eine einfachere Darstellungsmethode für Divinylketon zu finden.

Es wäre folgender Weg denkbar: Als Ausgangsprodukt dient der Acetondicarbonsäurediäthylester. Dieser wird nach M. KÜHN¹⁴ in das Äthylenketal des Acetondicarbonsäurediäthylesters a übergeführt. Diese Verbindung wird nun in das Äthylenketal des Pentanon-3-diols-1.5 b übergeführt. Daraus sollte nun durch gleichzeitige Verseifung der Ketalbindung und zweiseitige Wasserabspaltung das Divinylketon c gebildet werden.



Die Darstellung des Äthylenketals des Pentanon-3-diols-1.5 durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion des Äthylenketals des Acetondicarbonsäurediäthylesters wurde bereits von M. VISCONTINE und C. EBNÖTHER¹⁵ beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren abgeändert und dabei eine Ausbeuteverbesserung von 50% auf nahezu 100% der Theorie erreicht. Dabei wurde eine Suspension von Alanat in Tetrahydrofuran vorgelegt und das Äthylenketal des Acetondicarbonsäurediäthylesters mit Tetrahydrofuran verdünnt bzw. unverdünnt zuge tropft. Bei verschiedenen Ansätzen wurde festgestellt, dass die Ausbeuten nicht wesentlich von der Verdünnung beeinflusst werden. Bei einem Ansatz wurde z.B. der Ester unverdünnt zuge tropft, ohne dass eine nennenswerte Ausbeuteverminderung eingetreten ist.

Da der Siedepunkt des dargestellten Äthylenketals des Pentanon-3-diols-1.5 mit den in der Literatur angegebenen nicht ganz übereinstimmte, wurde zur Charakterisierung das Di-triphenylmethanderivat des Äthylenketals des Pentanon-3-diols-1.5 (XXIII) dargestellt.

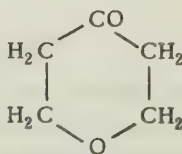


Dabei wurde ein Teil des Reaktionsprodukts sauer und ein anderer Teil neutral aufgearbeitet. Es zeigte sich dabei, dass die Ketalbindung relativ stabil ist. Bei der Behandlung mit Salzsäure blieb nämlich die Ketalbindung unangegriffen.

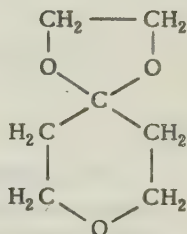
Es wurden mehrere Versuche gemacht, um mit Hilfe von Kaliumbisulfat aus dem Äthylenketal des Pentanon-3-diol-1.5 Wasser abzuspalten und eventuell gleichzeitig eine Verseifung der Ketalbindung herbeizuführen. Bei der Behandlung dieses „Diols“ mit Kaliumbisulfat sind als Primärprodukte vor allem folgende drei Möglichkeiten denkbar.



a



b



c

Bei dem Divinylnketon a ist als zweiter Schritt noch in Erwägung zu ziehen, dass sich an eine oder auch an alle zwei Doppelbindungen Wasser anlagert.

Bei den angestellten Versuchen destillierte immer eine äusserst stechend riechende Flüssigkeit über. Es waren meist zwei Schichten, eine gelbe und eine farblose. Da der Siedepunkt aber immer konstant blieb, bei der Destillation im Ölbad ging die Flüssigkeit bei 87° über, wird angenommen, dass es sich bei den zwei Schichten um ein azeotropes Gemisch von Divinylnketon und einer anderen Substanz handelte. Divinylnketon a dürfte bei der Reaktion auf alle Fälle entstanden sein, denn bei b und c wäre unverständlich der äusserst intensive Geruch und die starke Reduktionswirkung gegenüber Kaliumpermanganat in wässriger Lösung. Bei der Destillation des Öls konnte niemals ein genauer Siedepunkt ermittelt

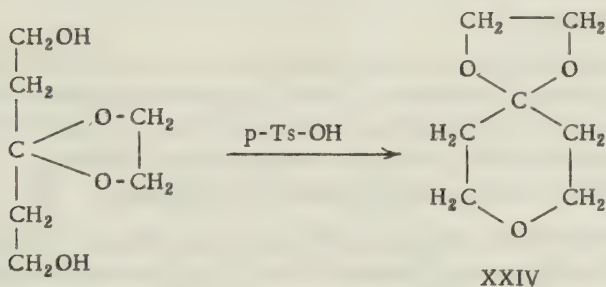
werden, weil das Öl bei der Destillation sehr schnell polymerisierte. Auch dies spricht für Divinylketon.

Eigentlich wäre zu erwarten, dass bei der katalytischen Hydrierung des Öls Diäthylketon entsteht. Die Isolierung des Diäthylketons gelang dabei aber nicht.

Vielleicht haben bei der Hydrierung Anlagerungen stattgefunden, was bei der grossen Additionsfreudigkeit des Divinylketons durchaus möglich ist. Eindeutig wurde bei der Hydrierung Wasserstoff aufgenommen und es verschwand auch der beissende Geruch vollständig.

Da bei dieser Behandlung mit Kaliumbisulfat wahrscheinlich zwar Divinylketon entstanden ist, aber die Isolierung grosse Schwierigkeiten bereitete, wurde versucht, durch Behandlung des Äthylenketals des Pentanon-3-diols-1.5 mit p-Toluolsulfonsäure ein eindeutiges Reaktionsprodukt zu isolieren.

Bei der Behandlung des "Diols" mit p-Toluolsulfonsäure in der Kälte wurde das Äthylenketal des Tetrahydro- γ -pyrons (XXIV) isoliert. Das "Diol" wurde zu diesem Zweck einige Tage bei Zimmertemperatur mit dem Katalysator stehen gelassen. Die Verbindung XXIV kristallisierte dabei in farblosen Kristallen aus.



Bei der Behandlung des Äthylenketals des Pentanon-3-diols-1.5 in der Hitze mit dem gleichen Katalysator wurde hingegen in quantitativer Ausbeute Tetrahydro- γ -pyron erhalten. Dazu wurde das "Diol" mit p-Toluolsulfonsäure auf dem Dampfbad erwärmt und anschliessend destilliert.

Man sieht also, dass die Ketalbindung relativ stabil ist. Zuerst erfolgt unter Ringschluss eine Wasserabspaltung und dann erst erfolgt die Verseifung der Ketalbindung.

VI) Michael-Additionen an die Ester der 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5

Als weitere Problemstellung sollte im Rahmen dieser Arbeit der Verlauf der Michael-Addition an die Ester der 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5 untersucht werden. Da dieser ungesättigte Ester zwei additionsfähige Stellen besitzt, müsste er sich in besonderem Masse für Ringschlussreaktionen nach dem Prinzip der Michael-Addition eignen.

Zunächst wurde der Versuch einer Addition von Acetondicarbonsäure-dimethylester an den 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylester angestellt. Bei diesem Experiment wurde ein grösserer Überschuss von Acetondicarbonsäure-dimethylester mit dem ungesättigten Ester unter alkalischer Katalyse zur Reaktion gebracht. Dabei konnte aber lediglich das Selbstkondensationsprodukt des Acetondicarbonsäuredimethylesters¹⁶, der 3.5-Dioxy-2.4-dicarbmethoxy-phenyllessigsäuremethylester, isoliert werden.

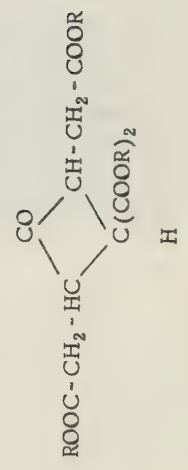
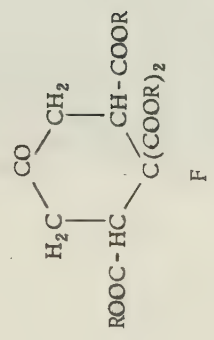
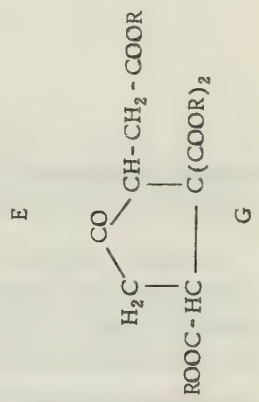
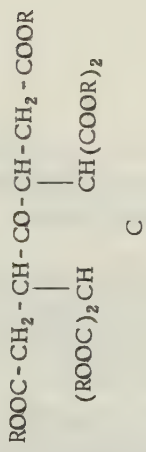
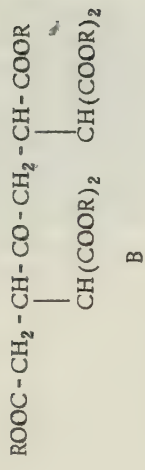
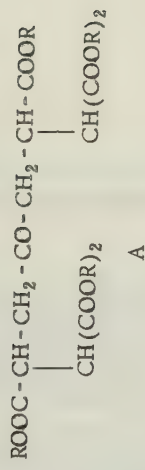
Als nächster Versuch wurde die Einwirkung von Malonsäuredimethylester auf den 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylester unter Alkalikatalyse untersucht. Es wurde dabei das Molverhältnis Malonester zu ungesättigtem Ester wie 2 : 1 gewählt. Im Hinblick auf die zu erwartenden Addukte ergeben sich acht Möglichkeiten.

Bei der Addition von zwei Mol Malonester an ein Mol Ketoester können grundsätzlich drei Addukte, nämlich A, B und C in Betracht kommen. Bei der Reaktion der beiden Ester im gleichen molaren Verhältnis müssen neben den beiden offenkettigen Strukturen D und E noch die drei cyclischen Addukte F, G und H in Erwägung gezogen werden (s. nebenstehendes Formelschema).

Bei der Malonester-Addition in dem genannten molaren Verhältnis wurde ein kristallines Reaktionsprodukt erhalten. Die C, H-Analyse und das Molekulargewicht dieser Verbindung zeigten, dass es sich um eine Addition aus gleichen molaren Mengen der beiden Komponenten handelt. Bestätigt wird dies durch das entsprechende 2.4-Dinitrophenylhydrazon (XXVI).

Die Strukturen A, B und C sind deshalb auszuschliessen. Ferner reagierte die Michael-Verbindung bei Zimmertemperatur weder mit Brom noch mit Kaliumpermanganat. Im I-R-Spektrum der Additionsverbindung ist eine Äthylengruppenschwingung, die bei dem ungesättigten Ester bei 1610 cm^{-1} liegt, nicht vorhanden. Folglich sind auch die Strukturen D und E auszuschliessen. Von den verbleibenden drei Strukturmöglichkeiten F, G und H ist auf Grund theoretischer Überlegungen die Struktur G am wahrscheinlichsten.

Die Bildung eines stark gespannten Cyclobutanringes, wie er in der Verbindung der Struktur H vorhanden wäre, mit Hilfe einer solchen einfachen Additionsreaktion erscheint äusserst unwahrscheinlich.



Zur Sicherstellung der Konstitution wurde von dem gewonnenen Michael-Addukt ein Kernresonanzspektrum in Chloroform aufgenommen. Die deutliche Aufspaltung der Resonanzlinie der $-\text{COOCH}_3$ Gruppe in drei Teillinien (wenn man sie nämlich als chemical shift durch verschiedene Abschirmung deutet), spricht für die Anwesenheit von Struktur G. Dass diese Aufspaltung als Hyperfeinstruktur durch benachbarte CH_2 -Gruppen zu erklären ist, erscheint unwahrscheinlich, da von den $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ Gruppen anderer Substanzen wie Malonsäuredimethylester und Cyanessigsäuremethylester keine derartige Hyperfeinstruktur der CH_3 -Linie beobachtet wurde. Aus den Resonanzlinien der übrigen Protonen können keine sicheren Aufschlüsse gewonnen werden, da die Signale wegen der geringen Löslichkeit zu schwach sind. Doch scheinen auch diese eher für G zu sprechen, als für F und H. U, V und W sind Eichmarken.

Kernresonanzspektrum des Michael-Addukts von Malonsäuredimethylester an den 3-Ketopentadien-1,4-dicarbonsäure-1,5-dimethylester.

Da bei der Michael-Addition von Malonsäuredimethylester an den 3-Ketopentadien-1,4-dicarbonsäure-1,5-dimethylester mit grosser Wahrscheinlichkeit 1.2.2. Tricarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylester (XXV) entstanden ist, wird bei den kommenden Formulierungen nur diese Struktur berücksichtigt.

Bei dieser Reaktion reagieren also beide Komponenten im gleichen molaren Verhältnis. Deshalb wurde bei weiteren Ansätzen 1 Mol Ketoester mit 1.5 Mol Malonester zur Reaktion gebracht. Dabei konnte eine fast quantitative Ausbeute erzielt werden.

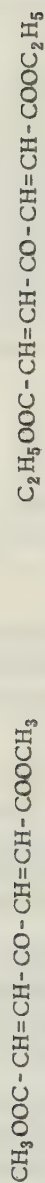
Da der 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylester bei der Belichtung glatt dimerisiert, während der 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-diäthylester nicht dimerisiert, sollte nun versucht werden, ob bei der Michael-Addition die beiden Ester auch unterschiedlich reagieren.

Die Addition von Malonsäurediäthylester an den 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-diäthylester in abs. Äthanol und einer katalytischen Menge Natrium lieferte in ausgezeichneter Ausbeute glatt ein Michael-Addukt. Die Menge des Malonsäurediäthylesters wurde so berechnet, dass sie leicht für eine zweiseitige Addition an dem ungesättigten Ester unter Ausbildung der Strukturen A, B und C ausgereicht hätte. Auf Grund der Analyse reagierte aber, wie bei der Addition des Malonsäuredimethylesters, nur ein Mol Malonester mit einem Mol Ketoester. Es sind also wieder die Strukturen A, B und C auszuschliessen. Im Infrarotspektrum des "Äthyl-

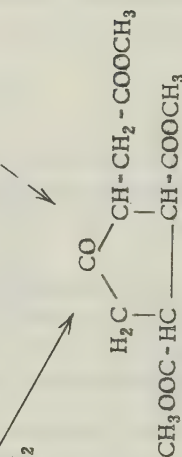
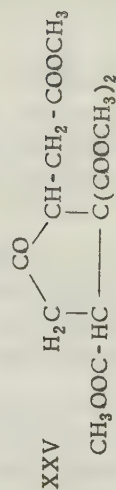
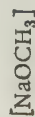
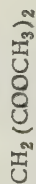
des Malonsäurediäthylesters und des Malonsäuredimethylesters an den entsprechenden 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-ester den gleichen Verlauf genommen hat.

Die Verseifung des 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylesters (XXV) wurde mit halbkonz. Salzsäure durchgeführt. Das entstandene Rohprodukt wurde zur Decarboxylierung auf 140° erhitzt. Dabei entstand in ausgezeichneter Ausbeute die 1.2-Dicarboxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäure (XXVIII).

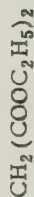
Diese Säure XXVIII wurde nun durch Behandlung mit einer ätherischen Diazomethanolösung glatt in den 1.2-Dicarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylester (XXIX) übergeführt. Die Veresterung gelingt auch mit Methanol und Schwefelsäure als Katalysator, jedoch sind dabei erwartungsgemäss die Ausbeuten nicht so gut.



+



+



Verbindung XXVII

Verseifen, decarboxylieren u. entst. Säure mit CH_2N_2 verestern

Zur Charakterisierung wurde von dem Trimethylester XXIX ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon dargestellt. Es resultierte dabei das entsprechende Derivat (XXX).

Das Michael-Addukt von Malonsäurediäthylester an den 3-Ketopentadien-1,4-dicarbonsäure-1,5-diäthylester wurde wie das "Methylester-Addukt" zuerst verseift, dann decarboxyliert und schliesslich die entstandene Säure mit Diazomethan verestert. Der dabei entstandene Ester konnte durch ein I-R-Vergleichsspektrum eindeutig als Verbindung XXIX identifiziert werden.

Durch diese Reaktion ist also der gleichmässige Verlauf der Michael-Additionen von Malonsäuredimethylester und Malonsäurediäthylester an den entsprechenden 3-Ketopentadien-1,4-dicarbonsäure-1,5-ester sichergestellt.

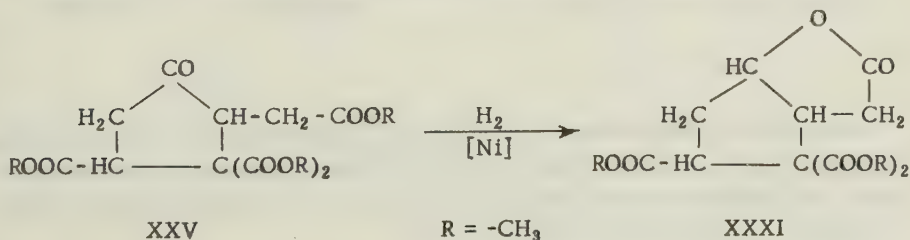
VIII) Reaktionen des 1,2,2-Tricarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylesters

Das in Abschnitt VI beschriebene "Michael-Methylester-Addukt" für das auf Grund des Kernresonanzspektrums die Struktur eines Cyclopentanons sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte, wurde einer Reihe von chemischen Reaktionen unterworfen.

Die durch Verseifen und Decarboxylieren des Michael-Additionsprodukts XXV dargestellte Tricarbonsäure XXVIII erweist sich als sehr stabil. Weder durch mehr-tägiges Kochen mit konz. Salzsäure, noch durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 200° tritt eine Veränderung ein. Auch eine alkalische Spaltung durch längeres Kochen mit einer 10proz. Natriumhydroxydlösung war nicht möglich.

Diese grosse Stabilität gegenüber Säuren und Alkalien spricht auch wieder gegen das Vorliegen eines Cyclobutanon-Ringsystems, da solche Verbindungen sehr leicht Ringspaltungsreaktionen im sauren und alkalischen Milieu erleiden.

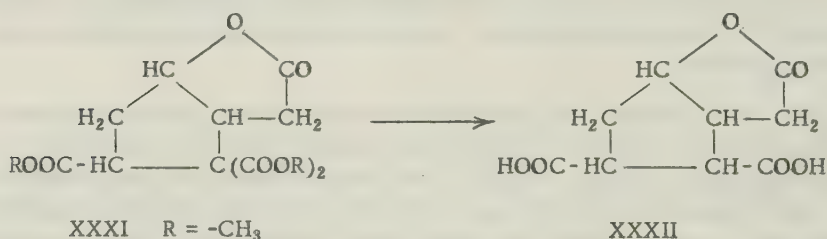
Die Ketogruppe des Esters XXV lässt sich leicht durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel reduzieren. Anstelle des zu erwartenden Hydroxy-Esters erhält man aber infolge einer intramolekularen Umesterung als Reaktionsprodukt das Lacton der 1,2,2-Tricarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXI).



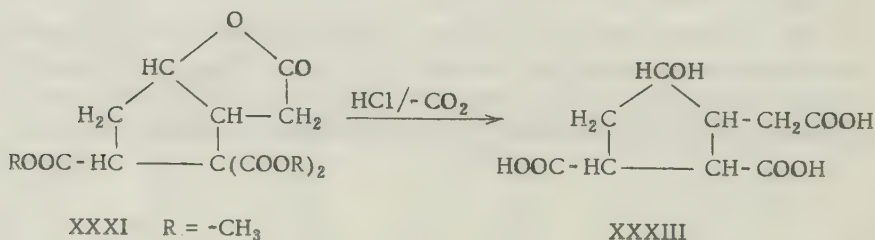
Für die Struktur XXXI sprach zunächst die C,H-Analyse und das I-R-Spektrum, denn es war darin keine Hydroxylbande sichtbar. Die Ketogruppe war aber reduziert, denn im Gegensatz zum Ausgangsprodukt reagierte die neu erhaltene Verbindung nicht mehr mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin. Gegenüber einer katalytischen Hydrierung mit Platin erwies sich die Verbindung XXXI als stabil. Dies spricht auch dafür, dass die Ketogruppe des 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylesters bereits bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel angegriffen wurde. Da keine Olefinbindung nachgewiesen werden konnte, ist an der Entstehung des geforderten Lactons nicht zu zweifeln.

Eine Spaltung dieses Lactons XXXI in siedendem Methanol mit Bromwasserstoff gelang nicht. Bei dieser Reaktion wurde das Ausgangsprodukt nicht angegriffen.

Bei der Behandlung von XXXI mit Bromwasserstoff in Methanol im Bombenrohr bei 120° wurde der Lactonring auch nicht geöffnet. Es trat lediglich eine Verseifung und Decarboxylierung dieses Esters ein. Dabei entstand das Lacton der 1.2-Dicarboxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXII).

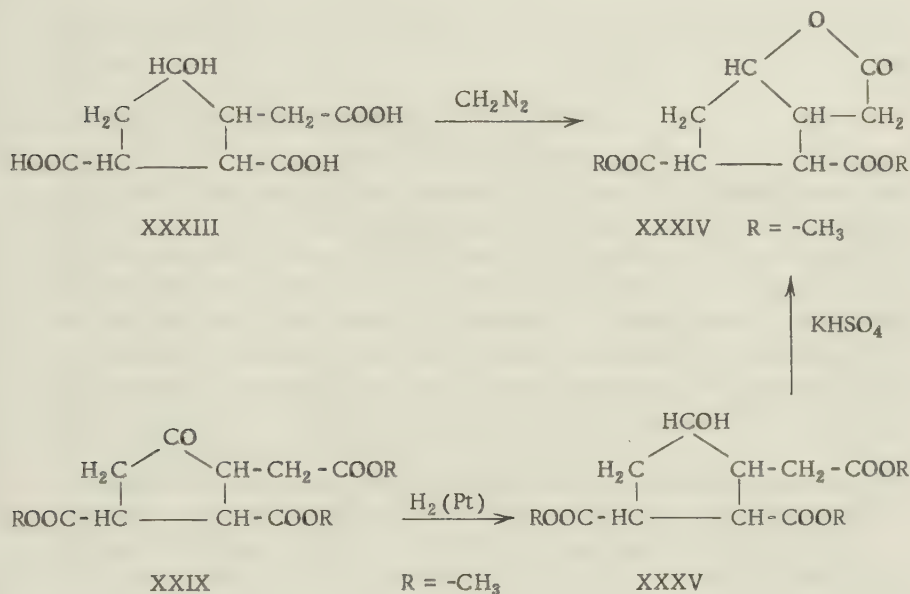


Das Lacton XXXI wurde nun mit halbkonz. Salzsäure verseift. Das entstandene Rohprodukt decarboxylierte beim Erhitzen auf 150°. Dabei entstand die 1.2-Dicarboxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXIII).



Verestert man diese Tricarbonsäure XXXIII mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung so erhält man statt des entsprechenden Trimethylesters eine Verbindung, deren Analysenwerte für das Vorliegen des Lactons der 1.2-Dicarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXIV) sprechen.

Die gleiche Verbindung XXXIV erhält man, wenn man den 1.2-Dicarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylester (XXIX) der Hydrierung mit Platin als Katalysator unterwirft und den dabei in quantitativer Ausbeute entstehenden 1.2-Dicarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäuremethylester (XXXV) mit Kaliumbisulfat destilliert.



Experimenteller Teil

Darstellung des 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylesters:

- 1) Als Ausgangsprodukt dient Furfurol das in die Furfuracrylsäure übergeführt wird ^{5,6}.
- 2) Die Furfuracrylsäure wird direkt in den 3-Ketopimelinsäurediäthylester übergeführt ⁷.
- 3) Darstellung des 3-Ketopimelinsäuredimethylesters:

200 g 3-Ketopimelinsäurediäthylester werden in 1.00 Liter abs. Methanol gelöst, mit 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und ca. 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Anschliessend werden bei 10-12 Torr etwa 800-900 ccm Alkohol abdestilliert. Wenn beim Abdestillieren des Alkohols noch keine Kristallisation eintritt, muss man die Lösung kurze Zeit in eine Eis-Kochsalz-Mischung stellen, um eine Kristallisation zu erreichen. Die entstandene kristalline Masse wird sodann mit einer verdünnten Sodalösung behandelt, bis die Lösung neutral reagiert. Das Produkt wird anschliessend noch etwa 12 Stunden in den Eis-schrank gestellt, dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Das Rohprodukt hat einen Schmelzpunkt von 48-50°. Der Ester kann aus Petroläther umkristallisiert werden und liefert dann den in der Literatur geforderten Schmelzpunkt (55°), jedoch fällt das Rohprodukt bereits so rein an, dass es ohne weiteres in die folgende Reaktion ohne Umkristallisieren eingesetzt werden kann.

Ausbeute: 164 g (93.5% d.Th.)

- 4) Die Umsetzung des 3-Ketopimelinsäuredimethylesters in den Dibromaceton-diessigsäure-dimethylester erfolgt nach der Vorschrift von F. STRAUS ⁴. In Abänderung der Vorschrift wurde diese Reaktion in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Bei dieser Stufe wurde eine quantitative Ausbeute erzielt.
- 5) Obiger Dibrom-aceton-diessigsäure-dimethylester wird ebenfalls nach den Angaben von F. STRAUS ⁴ in den Dimethylester der 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5 übergeführt.

Darstellung des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (I):

In der vorliegenden Arbeit wurde, um eine Dimerisierung des 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylesters herbeizuführen, zunächst mit einer Quarzlampe bestrahlt. Im Laufe der Untersuchung ging man zu einer gewöhnlichen 300 Watt Ultraviolettlampe über. Die Ergebnisse waren in Bezug auf Qualität

und Quantität die gleichen. Die Ausbeute ist in beiden Fällen nahezu quantitativ. Die Dimerisierung wird in einer grossen Petrischale in Portionen von ungefähr 30 g durchgeführt. Es wird immer sehr reines Material verwendet und die kleinen Brocken werden sehr oft zerdrückt und dabei die ganze Substanz sehr oft gerührt; zu dieser Menge ist dann etwa 1 bis 2tägiges Bestrahlen nötig. Das dabei anfallende Produkt wird aus Dioxan umkristallisiert. Es resultiert ein farbloses, kristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 247° (Lit.: Schmp.: $240-241^{\circ}$), das bei 11 Torr bei 220° sublimierbar ist. Etwa 20° unterhalb des Schmelzpunktes tritt eine Kristallformänderung ein. Der Ester ist aus Methanol, Dioxan und Essigester umkristallisierbar. In Chloroform ist er mässig löslich, während er in konz. Schwefelsäure ohne Zersetzung gut löslich ist.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nachgeprüft und erbrachte den Wert 360. Die Bestimmung wurde in Campher ausgeführt.

Eine Probe der Substanz wurde 2mal aus Essigester umkristallisiert, dann bei 11 Torr sublimiert und davon eine Infrarotaufnahme im Bereich von 1 bis 15μ gemacht. Die Substanz wurde als Pressling vermessen.

Ferner wurden Dimerisierungsversuche des 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylesters in Benzol, Methanol und Dioxan vorgenommen. Die Ausbeuten waren jedoch immer viel schlechter und die Reaktionszeiten immer länger, als bei der Dimerisierung des Esters im festen Zustand.

Bei Dimerisierungsversuchen des 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-diäthylesters konnte lediglich eine Verharzung des Materials festgestellt werden.

Darstellung der Diketo-tetracarbonsäure (II):

17.5 g Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler mit 60 ccm konz. Salzsäure und 120 ccm Eisessig 1.5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzem Kochen geht der Ester mit schwach gelber Farbe in Lösung. Die Farbe vertieft sich nicht weiter. Nach Beendigung der Reaktion werden die Säuren bei etwa 10 Torr abdestilliert. In dem Kolben hinterbleibt ein schwach gelb gefärbter fester Rückstand, der mit Eisessig einige Minuten aufgeköcht wird, worauf farblose Kristalle entstehen. Bei ca. 250° tritt bei langsamem Erhitzen eine Kristallformänderung ein. Die ganz kleinen farblosen Kristalle verwandeln sich dabei in durchsichtige, lange Blättchen oder Stäbchen. Ab etwa 260° färben sich die Kristalle langsam braun. Diese Säure ist aus Eisessig und Aceton umkristallisierbar, sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol und Dioxan, unlöslich in Chloroform.
Ausbeute: 14.0 g (93% d.Th.)

Zers. P.: oberhalb 300°

Zur Analyse wurde die Substanz aus Eisessig umkristallisiert.

Analysen:

4.394 mg Subst., 7.94 mg CO₂, 1.43 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₂ O ₁₀ (340.2)	Ber.	C	49.42	H	3.56
	Gef.	C	49.31	H	3.64

Darstellung der Cyclobutan-tetracarbonsäure-1.2.3.4 (III):

a) Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat:

3.00 g Diketo-tetracarbonsäure, 30 g Kaliumpermanganat und 300 ccm Wasser wurden 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei schied sich Braunstein ab. Nun wurde in der Hitze durch Zutropfen von Methanol das überschüssige Kaliumpermanganat reduziert. Nach dem Erkalten der Lösung wurde vom ausgefallenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Nach 2tägigem Stehen waren noch keine Kristalle ausgefallen. Da das 5malige Ausschütteln mit Äther nur Spuren einer farblosen kristallinen Substanz brachte, wurde die wässrige Lösung 3 Tage lang mit Äther perforiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine farblose, kristalline Verbindung zurück. Die Substanz wurde aus Eisessig umkristallisiert. Die Kristalle hatten bei 229-230° einen Umwandlungspunkt. Die erhaltene Verbindung ist in Wasser gut löslich.

Zers. P.: oberhalb 300°

Analysen:

4.800 mg Subst., 7.285 mg CO₂, 1.620 mg H₂O

C ₈ H ₈ O ₈ (232.1)	Ber.	C	41.39	H	3.47
	Gef.	C	41.42	H	3.77

b) Durch Oxydation mit Chromsäure:

1.00 g Diketo-tetracarbonsäure, 4.00 g Chromtrioxyd und 150 ccm Eisessig wurden 7 Stunden am Dampfbad erhitzt. Beim Erhitzen trat ein Farbumschlag der Lösung nach grün ein. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in 200 ccm Wasser gegossen. Als nach 24stündigem Stehen noch kein Niederschlag ausfiel, wurde die wässrige Lösung 2 Tage mit Äther perforiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers und der mit übergegangenen Essigsäure hinterblieb eine kristalline Substanz die aus Eisessig umkristallisiert werden konnte.

Zers.P.: oberhalb 300°.

Die Infrarotaufnahme dieses Produkts war identisch mit der Aufnahme von obigem Produkt a, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnen wurde. Ferner wurden beide Säuren aus a und b durch Veresterung mit Diazomethan in

den gleichen Cyclobutan-tetracarbonsäure-1.2.3.4-tetramethylester (Schmp. 146°) übergeführt.

Darstellung des Cyclobutan-tetracarbonsäure-1.2.3.4-tetramethylesters (IV):

2.00 g Cyclobutan-tetracarbonsäure wurden in 50 ccm Methanol gelöst und mit einer ätherischen Diazomethanlösung verestert. Es wurde solange die ätherische Diazomethanlösung zugetropft, bis eine leichte Gelbfärbung der Lösung und das Aufhören der stürmischen Stickstoffentwicklung das Ende der Reaktion anzeigte. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Methanols hinterblieben farblose Kristalle. Das Produkt ist in Tetrahydrofuran löslich.

Ausbeute: 2.40 g (97% d.Th.)

Schmp.: 146°

Die Substanz wurde zur Analyse aus Methanol umkristallisiert.

Analysen:

1) 4.365 mg Subst., 8.01 mg CO_2 , 2.15 mg H_2O

2) 4.388 mg Subst., 8.03 mg CO_2 , 2.21 mg H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (288.2)	Ber.	C	50.00	H	5.60
	Gef.	C_1	50.08	H_1	5.51
		C_2	49.94	H_2	5.64

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Campher durchgeführt und ergab einen Wert von 277.

Darstellung des Dianhydrids der Cyclobutan-tetracarbonsäure-1.2.3.4 (V):

1.00 g Cyclobutan-tetracarbonsäure wurde mit 15 ccm Acetylchlorid 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Säure ging dabei nicht in Lösung. Das überschüssige Acetylchlorid wurde nun im Exsikkator über Kaliumcarbonat entfernt. Es blieben Kristalle zurück die aus abs. Tetrahydrofuran umkristallisiert wurden. Es resultierten ganz kleine farblose Kristalle.

Das Produkt wurde als Pressling der Infrarotaufnahme unterworfen. Dieses Spektrum wies einen deutlichen Unterschied zu dem Spektrum des Ausgangsprodukts auf. Es war keine Hydroxylbande bei 3175 cm^{-1} mehr zu erkennen, während die spezifische Anhydridabsorption bei 1850 cm^{-1} deutlich wahrnehmbar war, was auf eine zweiseitige Anhydridbildung schließen lässt.

Subl. P.: $295-296^{\circ}$

Analysen:

4.208 mg Subst., 7.57 mg CO_2 , 0.74 mg H_2O

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$ (196.1)	Ber.	C	48.99	H	2.06
	Gef.	C	49.11	H	1.96

Darstellung des Dianhydrids der Diketo-tetracarbonsäure (VI):

1.00 g Diketo-tetracarbonsäure wurde mit etwa 20 ccm Acetylchlorid 3 Stunden am Dampfbad unter Rückfluss erhitzt. Die Säure ging dabei nicht in Lösung. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde vom überschüssigen Acetylchlorid abfiltriert. Die zurückgebliebenen Kristalle wurden aus abs. Tetrahydrofuran umkristallisiert, worauf ganz kleine farblose Kristalle entstanden.

Die Infrarotaufnahme des gewonnenen Produkts war mit der Infrarotaufnahme des Ausgangsprodukts nicht identisch. Es waren die charakteristischen Banden der Hydroxylgruppen bei 3150 cm^{-1} verschwunden, dafür waren zu der Ketoabsorption bei 1710 cm^{-1} noch zwei Anhydridbanden bei 1760 und 1850 cm^{-1} hinzugekommen. Die Substanz wurde als Pressling vermessen.

Zers. P.: oberhalb 300°

Analysen:

3.806 mg Subst., 7.701 mg CO_2 , 0.867 mg H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8$ (304.2)

Ber. C 55.27 H 2.65

Gef. C 55.22 H 2.55

Reduktionsversuche der Diketo-tetracarbonsäure nach Wolff-Kischner:

1) 2.00 g feingepulvertes Natriumhydroxyd wurden in 15 ccm Diäthylenglykol unter Rühren und gelindem Erwärmen auf dem Dampfbad zum grössten Teil gelöst, wobei sich das Diäthylenglykol schwach gelb färbte. Nach Zugabe von 1.70 g Diketo-tetracarbonsäure und 1.25 ccm Hydrazinhydrat (85 proz.) wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler versehen und auf der Heizplatte auf 130° Innentemperatur erwärmt. Durch Zugabe von etwas Methanol wurde die Innentemperatur auf 125° gesenkt und nun wurde das Reaktionsgemisch 10 Stunden lang bei dieser Temperatur erhitzt. Um die Siedetemperatur dann weiter zu erhöhen, musste das Wasser, das Methanol und das überschüssige Hydrazinhydrat entfernt werden, was einfach durch Abnehmen des Rückflusskühlers und weiteres Erhitzen der Lösung erfolgte. Nachdem die Siedetemperatur 193° betrug, wurde der Kolben wieder mit dem Rückflusskühler versehen und die Lösung weitere 16 Stunden bei 190° Innentemperatur unter Rückfluss gekocht. Nachdem sich die Lösung abgekühlt hatte, wurde mit der 3fachen Menge Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Es fielen dabei nur Schmierer aus und es konnte keine kristalline Substanz isoliert werden.

2) 2.00 g Diketo-tetracarbonsäure wurden mit 50 ccm Diäthylenglykol und 2.6 ccm Hydrazinhydrat (85 proz.) 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Er-

wärmen färbte sich die Substanz dunkelbraun. Beim Siedepunkt hatte sich die Substanz noch nicht vollständig gelöst und die farblose Säure war ganz dunkelbraun geworden. Nach 12 Stunden war die Lösung vollkommen verharzt. Auf die weitere Verarbeitung wurde verzichtet, weil offensichtlich eine Spaltung der Substanz eingetreten ist.

3) 1.70 g Diketo-tetracarbonsäure wurden in 10 ccm Methanol gelöst und mit 5.7 ccm Hydrazinhydrat in kleinen Portionen versetzt, wobei eine gelbliche kristalline Masse entstand. Dem Gemisch wurde eine Natriummethylatlösung aus 2.00 g Natrium in 28 ccm Methanol zugefügt. Es entstand eine kristalline Substanz, die im Bombenrohr 9 Stunden auf 195-200° erhitzt wurde. Beim Aufschmelzen fiel der starke Geruch nach Ammoniak auf. Die kristalline Masse wurde mit Methanol aus dem Bombenrohr herausgelöst und anschliessend das Methanol abdestilliert. Hierauf wurde der Rückstand gerade mit soviel Wasser versetzt, dass sich alles löste und dann wurde mit Salzsäure angesäuert. Es fielen schwach gelb gefärbte Kristalle aus, die mit Aceton gewaschen wurden. Die Substanz wurde aus Eisessig umkristallisiert.
Schmp.: 143°

Bei etwa 180° im Wasserstrahl Vakuum sublimierte die Substanz offensichtlich unter Zersetzung. Es wurde beobachtet, dass sich am Sublimationsfinger oberhalb des sublimierten Produkts kleine Wassertröpfchen abschieden, d.h. dass anscheinend die Zersetzung unter Wasserabspaltung vor sich geht. Das sublimierte fein kristalline Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 73°. Die Analyse zeigte einen sehr geringen Kohlenstoffgehalt. Auf die Identifizierung des Produkts wurde vorläufig verzichtet.

Darstellung des Monohydroxy-monoketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (VII) durch katalytische Reduktion mit Platin:

10.0 g Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester wurden in 250 ccm Dioxan suspendiert, mit 2.00 g Platinoxid versetzt und bei ca. 80° auf der Schüttelmaschine 4 Stunden lang hydriert. Es wurde Wasserstoff aufgenommen, doch blieb die Wasserstoffaufnahme vor Erreichen der für die Reduktion der beiden Ketogruppen berechneten Menge stehen. Durch Erneuern des Katalysators konnte auch keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr erreicht werden. Das Dioxan wurde nun bei 12 Torr abdestilliert. Das resultierende farblose Produkt ist aus Methanol und Dioxan umkristallisierbar. Die entstandene Substanz ist wesentlich leichter in Methanol löslich, als das Ausgangsprodukt (I).

Ausbeute: 9.97 g (97% d.Th.)

Schmp.: 224°

Zur Analyse wurde das Produkt aus Methanol umkristallisiert.

Analysen:

4.310 mg Subst., 8.58 mg CO₂, 2.11 mg H₂O

C ₁₈ H ₂₂ O ₁₀ (398.3)	Ber.	C	54.27	H	5.57
	Gef.	C	54.33	H	5.48

Versuche zur Hydrierung des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters mit Raney-Nickel als-Katalysator:

10.0 g Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester wurden in 250 ccm Dioxan suspendiert, mit etwa 10 g Raney-Nickel versetzt und auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur 4 Stunden lang hydriert. Nachdem nach dieser Zeit noch kein Wasserstoff aufgenommen war, wurde 4 Stunden lang auf 80° erhitzt. Beim Erhitzen löste sich der Ester in der angegebenen Menge Dioxan. Als auch dabei keine Wasserstoffaufnahme erreicht wurde, wurde mit etwa 1 ccm Triäthylamin versetzt und zunächst bei Zimmertemperatur und dann über Nacht bei ca. 80° hydriert. Auch dabei war keine Wasserstoffaufnahme zu beobachten.

Darstellung des Monohydroxy-monoketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (VII) durch partielle Reduktion mit Natriumborant:

1.00 g Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester wurde in 25 ccm abs. Dioxan und 50 ccm abs. Methanol eingetragen und die Suspension zunächst am Dampfbad zum Sieden erhitzt. Dabei löste sich nur ein Teil des Esters auf. Nun wurde abgekühlt und 0.1 g Natriumborant portionsweise zugegeben. Dabei trat lebhafte Reaktion ein und der Ester löste sich successiv auf. Bei der letzten Portion war der Ester vollständig in Lösung gegangen. Nun wurde noch 1/2 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Anschliessend wurden 2/3 des Lösungsmittels abdestilliert und darauf das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und in den Eisschrank gestellt. Es fielen farblose Kristalle aus.

Schmp.: 224°

Die erhaltene Substanz war identisch mit dem Produkt, das bei der katalytischen Hydrierung des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters mit Platin resultierte.

Darstellung des Monochlor-monoketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (VIII):

1.00 g Monoketo-monohydroxy-tetracarbonsäure-tetramethylester wurde mit 0.40 g Pyridin (über Natriumhydroxyd getrocknet) und mit 10 ccm Chloroform (über Phosphorpentoxyd destilliert) versetzt. 0.5 ccm Thionylchlorid wurden mit 10 ccm Chloroform (ebenfalls über Phosphorpentoxyd destilliert) verdünnt und zu dem Ester unter Schütteln zugetropft. Es trat lebhafte Gasentwicklung ein.

Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden am Dampfbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt. Zunächst fiel ein gelbes Öl aus, das aber nach 5 Minuten Erwärmen auf dem Wasserbad kristallisierte. Die Substanz ist aus Methanol umkristallisierbar, jedoch braucht man zum Umkristallisieren wesentlich mehr Methanol als bei dem Monoketo-mono-hydroxy-tetracarbonsäuretetramethylester. Die Substanz fällt in farblosen Kristallen an.

Schmp.: 228°

Analysen:

4.062 mg Subst., 7.70 mg CO₂, 1.85 mg H₂O
24.290 mg Subst., 2.71 ccm n/50 AgNO₃

C ₁₈ H ₂₁ ClO ₉ (416.8)	Ber.	C	51.87	H	5.08	Cl	8.50
	Gef.	C	51.73	H	5.10	Cl	7.91

Versuch zur Darstellung des Tetrachlor-tetracarbonsäure-tetramethylesters aus der Diketo-tetracarbonsäure:

1.00 g (2.94 mMol) Diketo-tetracarbonsäure wurde in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler mit 4.30 g (20.7 mMol) Phosphorpentachlorid 4.5 Stunden im Ölbad auf 120-130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Hilfe eines Anschützaufsatzes Rückflusskühler und Tropftrichter aufgesetzt und unter Schütteln vorsichtig tropfenweise 5.5 ccm abs. Methanol zugefügt, wobei heftige Reaktion eintrat. Nun wurde die Lösung noch kurze Zeit auf dem Dampfbad erhitzt und dann über Nacht in den Eisschrank gestellt. Es fiel nur sehr wenig kristalline Substanz aus. Nun wurde das Methanol im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dabei resultierte ein gelbes kristallines Produkt mit einem Rohschmelzpunkt von 70-72°. Das so erhaltene Reaktionsprodukt war sublimierbar. Dabei sublimierten gelbe Kristalle, die Kaliumpermanganat anfärbten, Halogen enthielten und einen Schmelzpunkt von ungefähr 50° hatten.

Auf eine Aufklärung des bei dieser Reaktion entstandenen Stoffes wurde vorerst verzichtet.

Darstellung des Dichlor-monoketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (IX):

1.00 g (2.94 mMol) Diketo-tetracarbonsäure, 4.50 g (21.6 mMol) Phosphorpen-tachlorid und 5 ccm Phosphoroxychlorid wurden in einem 25 ccm Mikrokolben mit aufgesetztem Rückflusskühler auf dem Dampfbad erwärmt. Beim Anstellen des Dampfes trat sofort eine lebhafte Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung ein und in etwa 5 Minuten entstand eine klare Lösung. Nun wurde die Lösung noch eine Stunde auf dem Dampfbad erwärmt.

Nach dem Erkalten der Lösung wurde ein Anschützaufsatz mit Rückflusskühler und Tropftrichter aufgesetzt und tropfenweise unter Schütteln des Kolbens und unter Eiskühlung etwa 10 ccm Methanol zugefügt, wobei wieder heftige Reaktion unter Chlorwasserstoff-Entwicklung eintrat. Anschliessend wurde die Lösung noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dabei begann bereits die Abscheidung einer leicht bräunlich gefärbten kristallinen Verbindung. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde das Reaktionsgemisch über Nacht in den Eisschrank gestellt. Anschliessend wurden die Kristalle abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Es resultierten farblose Kristalle die in Methanol schwer löslich waren. Bei 214° tritt eine Umwandlung der Kristallform ein.

Schmp.: 254°

Zur Analyse wurde die Substanz aus einem Dioxan/Methanol-Gemisch umkristallisiert.

Analysen:

4.644 mg Subst., 8.16 mg CO_2 , 1.95 mg H_2O
 24.500 mg Subst., 5.39 ccm n/50 AgNO_3

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_9$ (451.2)	Ber.	C	47.91	H	4.47	Cl	15.71
	Gef.	C	47.95	H	4.70	Cl	15.60

Versuch zur Darstellung des Tetrachlor-tetracarbonsäure-tetramethylesters aus dem Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester:

2.00 g (5.05 mMol) Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester wurden mit 10.0 g (48.0 mMol) Phosphorpentachlorid und 25 ccm Chloroform zunächst 8 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Bei einer kleinen Probe, die entnommen wurde, konnte festgestellt werden, dass das Ausgangsmaterial nicht angegriffen worden ist. Nun wurde die Suspension über Nacht zum Sieden erhitzt. Auch dabei blieb das Ausgangsprodukt unverändert.

Versuch zur Darstellung des Di-dithioäthylenketals des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters:

4.00 g (0.01 Mol) Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester wurden in 20 ccm Chloroform (über Phosphorpentoxyd dest.) suspendiert. Dazu wurden 8.96 g (0.1 Mol) Dithioglykol gegeben. In die Suspension wurde unter Eiskühlung 3 Stunden ein kräftiger Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Dann wurde das Chloroform im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der breiige Rückstand wurde mit abs. Methanol versetzt. Es resultierten farblose Kristalle, die abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wurden.

Schmp.: 247°

Die Substanz war mit dem Ausgangsprodukt identisch.

Darstellung des Mono-dithioäthylenketals des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (X):

12.0 g (0.03 Mol) Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester, 6.73 g (0.07 Mol) Dithioglykol, 400 ccm Benzol und 4.0 g p-Toluolsulfonsäure werden am Wasserabscheider in einem Stickstoffstrom erhitzt. Wenn man die Reaktion nicht in einer Stickstoffatmosphäre macht, färbt sich die Substanz etwas dunkler und die Ausbeute wird etwas schlechter. Nach etwa 1stündigem Kochen hat sich der Ester klar gelöst und nach ca. 4 Stunden tritt langsame Braunfärbung ein. Insgesamt wird 7 Stunden lang gekocht. Bis dahin hat sich auch die entsprechende Menge Wasser abgeschieden. Zum Schluss der Reaktion wird alles Benzol und das überschüssige Dithioglykol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Die zurückbleibende grünschwärze, zähe Masse wird mit etwas Methanol versetzt und fest zerrieben, worauf die dunkle viskose Masse schön kristallisiert und farblos wird, während die gefärbten Verunreinigungen in das Methanol gehen. Man lässt die methanolische Suspension am besten über Nacht in einem Eisbad stehen, um ein vollständiges Auskristallisieren zu erreichen. Es resultieren durchsichtige Blättchen, die in Methanol und Benzol unlöslich sind. Bei etwa 170° tritt eine Änderung der Kristallform ein.

Ausbeute: 14.4 g (100% d.Th.)

Schmp.: 195°

Zur Analyse wurde das Produkt aus einem Dioxan/Methanol-Gemisch umkristallisiert.

Analysen:

4.368 mg Subst., 8.15 mg CO₂, 2.07 mg H₂O

3.471 mg Subst., 1.49 ccm n/50 Jod

C ₂₀ H ₂₄ O ₉ S ₂ (472.5)	Ber.	C	50.83	H	5.12	S	13.57
	Gef.	C	50.92	H	5.30	S	13.76

Darstellung des Monohydroxy-tetracarbonsäure-tetramethylesters (XI):

5.00 g Mono-dithioäthylenketal des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters werden in einem Kolben, der mit Rührer und Rückflusskühler versehen ist, mit etwa der 20fachen Menge frisch hergestelltem Raney-Nickel, 100 ccm Dioxan und 100 ccm Methanol 6 Stunden unter Rühren am Rückflusskühler gekocht. Es wird heiss abfiltriert und mit Methanol nachgewaschen. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel bleibt ein hellgelbes Öl zurück. Dieses Öl wird nach dem Abpressen auf einem Tonteller kristallin. Diese Kristalle lassen sich aus Methanol/Wasser umkristallisieren. Dabei resultieren farblose lange Nadeln, die in Eisessig, Chloroform, Aceton, Benzol und Methanol löslich, in Äther und Ligroin unlöslich sind.

Die Infrarotaufnahme eines Presslings des Produkts zeigt eine Hydroxylbande bei 3440 cm^{-1} .

Ausbeute: 2.03 g (50% d.Th.)

Schmp.: 133°

Zur Analyse wurde das Produkt aus einem Gemisch von Methanol und Wasser umkristallisiert.

Analysen:

4.430 mg Subst., 9.14 mg CO_2 , 2.53 mg H_2O

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_9$ (384.4)	Ber.	C	56.24	H	6.29
	Gef.	C	56.30	H	6.39

Darstellung der Monohydroxy-tetracarbonsäure (XII):

1.00 g Monohydroxy-tetracarbonsäure-tetramethylester wurde mit 8 ccm Eisessig und mit 8 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden am Dampfbad erhitzt. Der Ester ging dabei mit gelber Farbe in Lösung. Die Farbe vertiefte sich bei längerem Erwärmen nicht weiter. Nun wurden die Säuren im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 0.80 g (94% d.Th.)

Schmp.: $250-252^{\circ}$

Zur Analyse wurde die Säure 5mal aus Wasser umkristallisiert.

Analysen:

4.414 mg Subst., 8.34 mg CO_2 , 1.90 mg H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_9$ (328.3)	Ber.	C	51.22	H	4.91
	Gef.	C	51.56	H	4.82

Darstellung des Di-dithioäthylenketals des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters (XIII):

10.0 g (0.025 Mol) Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester, 2.50 g p-Toluolsulfonsäure und 33.6 g (0.36 Mol) Dithioäthylenglykol werden in einem 50 ccm Kolben, der mittels einem Anschützaufsatz mit Rückflusskühler und einem Gas-einleitungsrohr versehen ist, im Stickstoffstrom unter Rühren mit einem Magnetrührer in einem Bad auf 80° erwärmt. Zunächst entsteht eine farblose, dicke Suspension, die immer dünnflüssiger wird, bis die Lösung schliesslich ganz klar ist. Nach etwa 5 Stunden Reaktionszeit ist die Lösung dunkelbraun. Nun wird das überschüssige Dithioglykol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der braungüne, zähflüssige Rückstand wird mit 50 ccm Methanol versetzt und mit dem Spatel werden alle harzigen Teile zerrieben. Dabei fallen sofort farblose Kristalle aus, während die färbenden Anteile in das Methanol gehen.

Ausbeute: 13.85 g (100% d.Th.)

Zers. P.: 223-228°

Zur Analyse wurde die Substanz aus Dioxan/Methanol umkristallisiert.

Analysen:

4.566 mg Subst., 8.00 mg CO₂, 2.00 mg H₂O

4.766 mg Subst., 3.40 ccm n/50 Jod

C ₂₂ H ₂₈ O ₈ S ₄ (548.7)	Ber.	C	48.15	H	5.14	S	23.37
	Gef.	C	47.81	H	4.90	S	22.87

Darstellung des Tetracarbonsäure-tetramethylesters (XIV):

6.00 g Di-dithioäthylenketal des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters werden in einem 250 ccm Kolben, der mit Rückflusskühler und Rührer versehen ist, mit etwa 150 ccm abs. Methanol und etwa 150 g frisch hergestelltem Raney-Nickel versetzt und unter kräftigem Rühren 8 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Anschliessend wird vom Katalysator abfiltriert und mit Methanol nachgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein farbloses Öl zurück, das über Nacht kristallisiert. Die Substanz kann aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden. Dabei fallen farblose, ganz feine lange Nadeln aus, die das Aussehen von Watte haben. Die Infrarotaufnahme dieser Substanz zeigt im Gegensatz zur Infrarotaufnahme des Desulfurierungsprodukts des monothio-ketalisierten Esters keine Hydroxylbande mehr.

Ausbeute: 2.01 g (50% d.Th.)

Schmp.: 126°

Zur Analyse wurde die Substanz aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Analysen:

4.445 mg Subst., 9.50 mg CO₂, 2.63 mg H₂O

C ₁₃ H ₂₄ O ₈ (368.4)	Ber.	C	58.69	H	6.57
	Gef.	C	58.33	H	6.62

Darstellung der Tetracarbonsäure (XV):

3.00 g Tetracarbonsäure-tetramethylester wurden mit 10 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden am Dampfbad erwärmt. Anschliessend wurden im Wasserstrahlvakuum die Säuren abdestilliert. Die zurückgebliebenen farblosen Kristalle konnten aus Wasser umkristallisiert werden.

Ausbeute: 2.4 g (94% d.Th.)

Schmp.: 227°

Zur Analyse wurde die Säure 3mal aus Wasser umkristallisiert.

Analysen:

4.393 mg Subst.,	8.64 mg CO ₂ ,	2.03 mg H ₂ O			
C ₁₄ H ₁₆ O ₈ (312.3)	Ber.	C 53.84	H 5.16		
	Gef.	C 53.67	H 5.17		

Versuch zur Decarboxylierung der Tetracarbonsäure:

1.00 g Tetracarbonsäure wurde mit 20 g Kupferpulver vermischt. Das Gemisch wurde in ein 50 cm langes Bombenrohr gefüllt, mit einer 15 cm hohen Kupferschicht überschichtet und die Mischung mit etwas Glaswolle bedeckt. Das Rohr wurde waagrecht eingespannt und mit der freien Flamme auf Rotglut erhitzt. Es trat eine sehr kräftige Gasentwicklung auf. Zuerst kondensierte sich in den kälteren Teilen des Rohres eine weisse Flüssigkeit, darauf eine gelbe, sehr stechend-riechende Flüssigkeit.

Es gelang nicht, aus dem Decarboxylierungsprodukt eine einheitliche Substanz zu isolieren.

Silbersalzabbau der Tetracarbonsäure:

2.30 g (7.37 mMol) Tetracarbonsäure wurden mit 0.1n Natronlauge neutralisiert und heiss zu einer heissen Lösung von 5.30 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser gegeben. Nach dem Abkühlen im Dunklen wurde das Silbersalz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 125° getrocknet. Dann wurde es in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Rührer in 50 ccm abs. Tetrachlorkohlenstoff (frisch über Phosphorpentoxyd destilliert) suspendiert und dazu eine Lösung von 5.00 g (31.3 mMol) trockenem Brom (frisch über Phosphorpentoxyd destilliert) in 30 ccm abs. Tetrachlorkohlenstoff zuge tropft.

Nach beendeter Zugabe wurde unter ständigem Rühren 8 Stunden lang leicht erwärmt, über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt und schliesslich noch 8 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde das entstandene Silberbromid abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit Natriumbisulfatlösung, verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine leicht bräunlich gefärbte Substanz zurück.

Die Ausbeute war bei diesem Ansatz so schlecht, dass auf Kristallisationsversuche in grösserem Stil verzichtet werden musste, um für den folgenden Versuch der Dehalogenierung keine grösseren Materialverluste an der vermutlichen Tetrabromverbindung zu erleiden. Lediglich bei einer ganz kleinen Menge wurde fest-

gestellt, dass das Reaktionsprodukt ein kristalliner Körper ist.

Katalytische Hydrierung des beim Silbersalzabbau erhaltenen Rohprodukts:

Etwa 0.80 g der vermeintlichen rohen Tetrabromverbindung wurden zu einer Lösung von 0.75 g Natrium in 12 ccm abs. Äthanol gegeben und unter Zusatz von Raney-Nickel hydriert. Es wurden nur 110 ccm Wasserstoff verbraucht (berechnete Menge: 165 ccm). Auch durch Zugabe von neuem Katalysator konnte die Wasserstoffaufnahme nicht vervollständigt werden.

Der Katalysator wurde abfiltriert und gut mit Äther ausgewaschen. Das Filtrat wurde zur möglichst weitgehenden Entfernung des Alkohols mehrfach mit Wasser gewaschen, erst über Calciumchlorid, dann über Natrium getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde der Äther abdestilliert. Als Rückstand blieb sehr wenig Öl zurück, das mit Kristallen durchsetzt war. Die Substanz roch intensiv nach Campher und war sehr flüchtig. Wegen der geringen Menge, die angefallen war, konnte weder für eine Schmelzpunktbestimmung noch für eine Analyse eine Probe gereinigt werden. Lediglich von dem Rohprodukt konnte eine Infrarotaufnahme gemacht werden.

Darstellung des Di-dithioäthylenketals der Diketo-tetracarbonsäure (XVI):

0.50 g Di-dithioäthylenketal des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters wurden mit 7 ccm konz. Salzsäure und 7 ccm Eisessig 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Der Ester ging zunächst mit gelber Farbe in Lösung, nach weiterem Kochen fielen aber wieder kleine farblose Kristalle aus. Dieser Niederschlag ging bei weiterem Zusatz von 4 ccm konz. Salzsäure und 4 ccm Eisessig nicht mehr in Lösung. Schliesslich wurde der Eisessig und die Salzsäure im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der zurückgebliebene feste, farblose Rückstand wurde aus Eisessig umkristallisiert.

Zers. P.: ab 220°

Analysen:

4.182 mg Subst., 6.68 mg CO₂, 1.61 mg H₂O

C ₁₈ H ₂₀ O ₈ S ₄ (492.3)	Ber.	C	43.91	H	4.09
	Gef.	C	43.59	H	4.31

Darstellung des Di-dithioäthylenketals des „Tetraols“ (XVII):

0.80 g (20 mmol) Lithiumaluminiumhydrid wurden in 50 ccm abs. Tetrahydrofuran suspendiert. Dazu wurde unter kräftigem Rühren eine heisse Lösung von 3.00 g (5.46 mmol) Di-dithioäthylenketal des Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylesters in 100 ccm abs. Tetrahydrofuran in etwa 30 Minuten zugepft. Anschliessend

wurde noch eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden unter weiterem Rühren 1.6 ccm Wasser zugetropft und darauf von den Hydroxyden abfiltriert. Die Hydroxyde wurden kräftig mit heissem Tetrahydrofuran gewaschen. Von einer kleinen Probe des Filtrats wurde das Lösungsmittel abgedampft. Es blieb kein Rückstand. Deshalb wurden die Hydroxyde mit dem Filtrat 3 Tage lang extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Tetrahydrofurans hinterblieb ein zähes, etwas übel riechendes Öl, das mit viel Kristallen durchsetzt war. Durch Behandeln mit Aceton resultierten farblose Kristalle. Sie waren unlöslich in Methanol, Äthanol, Aceton und Ligroin.

Zers. P.: 282-283°

Zur Analyse wurde die Substanz aus Amylalkohol umkristallisiert.

Analyse:

4.550 mg Subst., 4.15 ccm n/50 Jod

$C_{18}H_{28}O_4S_4$ (436.6)	Ber.	S	29.37
	Gef.	S	29.27

Darstellungen eines bicyclischen Äthers aus dem zweifach thioketalisierten „Tetraol“ (XVIII):

a) 0.50 g des „Tetraols“ (XVII) wurden mit 7 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden am Dampfbad erwärmt. Die Salzsäure verfärbte sich nach kurzer Zeit von gelb nach hellbraun. Es trat dann keine weitere Farbvertiefung mehr ein. Nach der angegebenen Zeit war die Substanz immer noch nicht in Lösung gegangen. Es wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen, worauf farblose Kristalle resultierten.

Die erhaltene Substanz wurde der Infrarotaufnahme unterworfen. Dieses Spektrum zeigte ein ganz anderes Bild als das Spektrum des Ausgangsproduktes. Das Fehlen der Hydroxylabsorptionen bei 3290 cm^{-1} weist auf eine cyclische Ätherbildung hin.

Zers. P.: 271°

Analyse:

$C_{18}H_{24}O_2S_4$ (400.8)	Ber.	S	32.04
	Gef.	S	32.00

b) 0.50 g des „Tetraols“ wurden in 20 ccm abs. Pyridin gegeben. Das „Tetraol“ löste sich in der Kälte nicht auf. Nun wurde erwärmt und in der Hitze portionsweise 2.5 g p-Toluolsulfonsäurechlorid eingetragen. Dabei entstand eine klare Lösung. Es wurde nun noch 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Anschliessend wurde die Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde nun unter Rühren in eine Mischung von 50 ccm Chloroform und 50 ccm halbkonz. Salzsäure eingetropft. Die Chloroformschicht wurde abgetrennt, zweimal mit je 50 ccm 2n Salzsäure, dann mit Natriumbicarbonatlösung

und schliesslich mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein hellbraunes, sehr viskoses Öl, das beim Anreiben kristallisierte.

Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden der Infrarotaufnahme unterworfen. Dabei zeigte diese Aufnahme völlige Übereinstimmung mit dem Spektrum vom letzten Versuch a. Die Infrarotaufnahmen wurden von Presslingen der entsprechenden Substanzen gemacht.

Zers. P.: 271°

Darstellungen der „Hexamethylolverbindung“(XIX):

1) Ein Dreihalskolben wird mit einem Rührer und einem Soxhletaufsatz versehen. In den Kolben werden 1.80 g (47.4 mMol) Lithiumaluminiumhydrid und 150 ccm abs. Tetrahydrofuran vorgelegt. In die Soxhlethülse werden 5.00 g (12.6 mMol) Diketotetracarbonsäure-tetramethylester gegeben. Nun wird unter kräftigem Rühren 3 Tage lang extrahiert. Nach Beendigung der Reaktion lässt man erkalten und tropft 3.6 ccm Wasser zu, was unter heftiger Reaktion vor sich geht. Die kalte Lösung wird nun von den Hydroxyden abgesaugt. Bei einer kleinen Probe wurde das Lösungsmittel abgedampft. Es blieb sehr wenig Rückstand. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts steckt also bei den Hydroxyden. Der breiige Filtrationsrückstand wird in eine Soxhlethülse gepackt und mit Dioxan extrahiert. Das Extrakt und das Filtrat werden nun vereinigt und die Lösungsmittel abdestilliert. Es bleibt ein farbloses kristallines Produkt zurück, das aus grösseren Mengen Aceton umkristallisiert werden kann.

Schmp.: 193°

Ausbeute: 3.40 g (94% d.Th.)

2) Schneller wird die Hexamethylolverbindung auf folgendem Wege erhalten:

Ein Dreihalskolben wird mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter versehen. 3.60 g (94.7 mMol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 150 ccm abs. Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und die Lösung wird kräftig gerührt. In den Tropftrichter wird eine heisse Suspension von 10.0 g (25.2 mMol) Diketo-tetracarbonsäure-tetramethylester in 200 ccm abs. Tetrahydrofuran gegeben und rasch in die Alanatsuspension zugetropft. Die Reaktion ist sehr heftig. Nachdem alles zugetropft ist, wird unter Rückfluss noch 3 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung wird die zum Zersetzen des eingesetzten Lithiumaluminiumhydrids benötigte Menge Wasser (7.2 ccm) langsam zugetropft und die Tetrahydrofuran-Lösung von den entstandenen Hydroxyden des Lithiums und des Aluminiums abfiltriert. Der Rückstand wird in eine Soxhlethülse gegeben und mit dem Filtrat 3 Tage lang extrahiert. Die entstehende farblose kristalline Verbindung ist in Wasser und Methanol sehr gut löslich, während sie in Aceton, Dioxan, Chloroform und Tetra-

chlorkohlenstoff sehr schwer bzw. unlöslich ist. Die Ausbeute ist fast quantitativ.
Schmp.: 193°

Zur Analyse wurde die Substanz aus Methanol/Aceton umkristallisiert.

Analysen:

4.326 mg Subst., 9.250 mg CO₂, 3.267 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₄ O ₆ (288.3)	Ber.	C	58.31	H	8.39
	Gef.	C	58.35	H	8.45

Darstellung des Hexa-acetylderivates des „Hexaols“ (XX):

0.30 g „Hexaol“ wurden mit 7 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das „Hexaol“ löste sich dabei langsam auf, ohne sich zu verfärben. Nach Beendigung der Reaktion wurde die entstandene Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Das zurückgebliebene bräunliche Öl kristallisierte beim Anreiben mit Äther. Die dabei entstandenen farblosen Kristalle wurden aus Ligroin (Sdp.: 80-110°) umkristallisiert.

Schmp.: 149-150°

Analysen:

4.535 mg Subst., 9.55 mg CO₂, 2.67 mg H₂O

C ₂₆ H ₃₆ O ₁₂ (540.5)	Ber.	C	57.77	H	6.71
	Gef.	C	57.47	H	6.59

Darstellung der „Tetrachlorverbindung“ (XXI):

2.00 g Hexamethylolverbindung wurden zu 4 ccm abs. Pyridin und 20 ccm frisch über Phosphorpentoxyd destilliertem Chloroform in einen Rundkolben gegeben. Der Rundkolben war mit einem Anschützaufsatz versehen, der einen Tropftrichter und einen Rückflusskühler trug. Dieser Kolben wurde in ein Eisbad gestellt und unter Rühren mit einem Magnetrührer wurde eine Mischung von 5 ccm Thionylchlorid und 20 ccm Chloroform zugetropft. Die Reaktion war mässig stark. Anschliessend wurde langsam auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sofort stürmische Reaktion eintrat. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden am Dampfbad unter Rückfluss gekocht. Dabei wurde die Lösung hellbraun. Die erkaltete Flüssigkeit wurde in 20 ccm Eiswasser gegossen und mit 20 ccm Chloroform versetzt. Die Chloroform-Schicht wurde mit Wasser, mit verdünnter Sodalösung, mit verdünnter Schwefelsäure und mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und zum Schluss mit Wasser vollkommen neutral gewaschen. Mit Natriumsulfat wurde die Lösung getrocknet und das Chloroform am Wasserbad abdestilliert. Es blieb ein braunes Öl zurück, das bei der Zugabe von etwas Wasser erstarrte. Es wurde über

Nacht stehen gelassen, das Wasser abdekantiert und mit Methanol aufgekocht. Dabei wurde die Substanz fast farblos. Die Substanz ist in Eisessig, Aceton, Dioxan und Tetrahydrofuran gut löslich. In Methylenchlorid, Chloroform und Methanol ist sie mässig löslich.

Die Infrarotaufnahme des Produkts zeigte weder eine Carbonyl- noch eine Hydroxylfunktion.

Ausbeute: 1.67 g (70% d.Th.)

Schmp.: 152°

Zur Analyse wurde das Produkt mit Aktiv-Kohle gereinigt und aus Methanol umkristallisiert.

Analysen:

4.631 mg Subst., 8.323 mg CO₂, 2.289 mg H₂O
10.570 mg Subst., 6.06 ccm n/50 AgNO₃

C ₁₄ H ₁₈ Cl ₄ O (344.1)	Ber.	C	48.86	H	5.27	Cl	41.22
	Gef.	C	49.04	H	5.53	Cl	40.65

Versuch zur Darstellung eines tricyclischen Äthers aus dem „Hexaol“ mit konz. Schwefelsäure:

Eine Spatelspitze „Hexaol“ wurde in wenig konz. Schwefelsäure eingetragen. Bereits nach wenigen Minuten trat Verfärbung ein und nach etwa 15minütigem Stehen war die Lösung ganz dunkelbraun. Nach 12 Stunden wurde die Lösung in Eiswasser eingetragen. Dabei fielen aber weder ein Öl noch Kristalle aus, so dass auf die Aufarbeitung verzichtet wurde.

Darstellung eines tricyclischen Äthers aus dem Hexaol (XXII):

1.00 g (3.47 mMol) „Hexaol“ wurde in 10 ccm abs. Pyridin gegeben. Es wurde leicht erwärmt und portionsweise 5.0 g (26.2 mMol) p-Toluolsulfonsäurechlorid eingetragen. Es entstand dabei eine klare, leicht bräunliche Lösung. Nun wurde noch 10 Minuten unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach etwa 2 Stunden begann die Abscheidung von Pyridiniumhydrochlorid in Form langer farbloser Nadeln. Nach etwa 24stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren in eine Mischung von 40 ccm Chloroform und 40 ccm halbkonz. Salzsäure eingetropft. Die Chloroformschicht wurde abgetrennt, zweimal mit je 50 ccm 2n Salzsäure, dann mit Natriumbicarbonatlösung und schliesslich mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb eine zähe, hellbraune Substanz, die beim Anreiben mit einem Glasstab kristallisierte. Die Kristalle wurden aus abs. Äthanol umkristallisiert. Bei einer qualitativen Analyse wurde weder Schwefel noch Halogen gefunden. Die Infrarotaufnahme zeigte keine Hydroxylabsorption.

Subl. P.: 194-195°

Analysen:

4.288 mg Subst., 11.27 mg CO₂, 2.88 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₈ O ₃ (234.3)	Ber.	C	71.77	H	7.74
	Gef.	C	71.73	H	7.52

Versuche zur Darstellung des Tosylderivates des „Hexaols“:

0.50 g „Hexaol“, 2.50 g p-Toluolsulfonsäurechlorid und 5 ccm abs. Pyridin wurden bei Zimmertemperatur 48 Stunden lang mit dem Magnetrührer gerührt. Nach der angegebenen Zeit war eine ganz schwache Braunfärbung des Reaktionsgemisches eingetreten. Eine klare Lösung war aber nicht entstanden. Die Aufarbeitung erfolgte genau nach dem vorhergehenden Versuch. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb wieder ein Öl zurück, das durch Anreiben zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Rohprodukt war fast farblos und hatte einen Schmelzpunkt von 66°. Die qualitative Analyse ergab sehr viel Schwefel.

Beim Umkristallisieren aus Methanol fiel sehr wenig kristallines Produkt aus. Diese Verbindung hatte aber einen Schmelzpunkt von 187°. Die qualitative Analyse ergab, dass diese Kristalle schwefelfrei waren. Die Mutterlauge reagierte sehr stark sauer, was vermuten lässt, dass beim Erhitzen in Methanol p-Toluolsulfonsäure abgespalten worden ist. Das Infrarotspektrum zeigt eine sehr kräftige Carbonylbande und ist sonst identisch mit dem Spektrum des tricyclischen Äthers.

Bei einem weiteren Versuch, der analog dem vorhergehenden durchgeführt wurde, wurde das Chloroform im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und das zurückbleibende Öl in Methanol aufgenommen. Die Lösung wurde nun im Dewar langsam mit Kohlensäure/Methanol abgekühlt. Das Methanol wurde von den ausgefallenen Kristallen bei tiefer Temperatur abgesaugt. Es resultierten farblose Kristalle, die sehr viel Schwefel enthielten. Der Schmelzpunkt lag zunächst bei 66°. Nach einigem Stehen war aber der Schmelzpunkt nicht mehr scharf, so dass wahrscheinlich wieder eine Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure erfolgt ist.

Die Infrarotaufnahme des schwefelhaltigen Rohprodukts lässt vermuten, dass unter diesen Bedingungen nur die vier primären Hydroxylgruppen tosyliert wurden, während die beiden sekundären Hydroxylgruppen nicht angegriffen sind, denn es ist noch eine kräftige Hydroxylabsorption bei 3390 cm⁻¹ zu erkennen.

Darstellung des Äthylenketals des Pentanon-3-diols-1.5:

Die Darstellung dieser Verbindung wurde bereits von M. VISCONTINE und C. EBNÖTHER ¹⁵ beschrieben. Durch Abänderung des Verfahrens konnte jedoch die Ausbeute von 50% auf nahezu 100% d. Th. gesteigert werden.

Als Ausgangsprodukt diente das Äthylenketal des Acetondicarbonsäurediäthylesters ¹⁴.

In einem 2-Liter Dreihalskolben, der mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, werden 25.5 g (0.67 Mol) Lithiumaluminiumhydrid und 1.00 Liter abs. Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Suspension wird nun kräftig gerührt und innerhalb von 2.5 Stunden werden 118 g (0.48 Mol) Äthylenketal des Acetondicarbonsäurediäthylesters in 400 ccm abs. Tetrahydrofuran zugetropft, wobei sehr heftige Reaktion eintritt. Nach dem Zutropfen wird noch 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten werden unter weiterem Rühren 50 ccm Wasser zugetropft, was unter sehr heftiger Reaktion vor sich geht. Es wird nun wieder zum Sieden erhitzt und nachdem die Suspension einige Minuten gekocht hat, wird heiss abfiltriert. Der Rückstand wird in eine Soxhlethülse gegeben und mit Tetrahydrofuran extrahiert. Das Filtrat und das Extrakt werden vereinigt und das Tetrahydrofuran abdestilliert. Das zurückbleibende viskose Öl wird im Wasserstrahlvakuum destilliert. Bei der Destillation wird mit Siedesteinchen gearbeitet.

Ausbeute: 77.0 g (99% d. Th.)

Sdp.₉: 172°

Darstellung des Di-triphenylmethanderivats des Äthylenketals des Pentanon-3-diols-1.5 (XXIII):

1.20 g Äthylenketal des Pentanon-3-diols-1.5 wurden in 20 ccm abs. Pyridin gelöst. Dazu wurden 4.20 g Triphenylchlormethan gegeben. Nach kräftigem Schütteln ging alles in Lösung. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen hatte sich Pyridiniumhydrochlorid in Form grosser, farbloser Kristalle abgeschieden. Nun wurde von den Kristallen abfiltriert und von der Lösung im Wasserstrahlvakuum das Pyridin abdestilliert. Es blieb ein farbloser Brei zurück.

Die eine Hälfte dieser Substanz wurde mit Wasser, die andere Hälfte mit halbkonz. Salzsäure behandelt. In beiden Fällen resultierte eine ziemlich ölige, zähe Masse, die aber über Nacht erstarrte. Bei allen beiden Versuchen wurde zunächst gründlich mit Wasser gewaschen, um alles Pyridiniumhydrochlorid zu entfernen, dann wurde zwecks Entfernung des eventuell entstandenen Triphenylcarbinols mit kaltem 96proz. Äthanol gewaschen. Beide Substanzen konnten aus Äthanol umkri-

stallisiert werden und hatten den gleichen Schmelzpunkt. Bei einer Mischung der beiden Substanzen trat auch keine Schmelzpunktsdepression ein.

Schmp.: 136°

Zur Analyse wurden die Substanzen mehrmals aus abs. Äthanol umkristallisiert. Analysen:

$C_{43}H_{38}O_3$ (602.7)	Ber.	C	83.56	H	6.55
	Gef.	C_1	83.58	H_1	6.34
		C_2	83.77	H_2	6.49

Behandlung des Äthylenketals des Pentanon-3-diols-1,5 mit Kaliumbisulfat:

1) 15.0 g Diol wurden mit einer Spatelspitze Kaliumbisulfat vermischt und in einen Mikrokolben, der mit einer Destillationsapparatur verbunden war, gegeben. Nun wurde der Kolben in einem Ölbad langsam erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von etwa 160° trat heftige Reaktion ein und bei ca. 87° destillierte eine gelbe, sehr stechend riechende Flüssigkeit. In der Vorlage sammelte sich unten eine farblose und oben eine gelbe Schicht. Die Destillation ging anfänglich sehr schnell, wurde aber dann zunehmend langsamer, weil das Ausgangsprodukt sehr schnell verharzte. Als Rückstand hinterblieb viel zähe harzige Masse. Das Öl in der Vorlage reduzierte augenblicklich Kaliumpermanganat in wässriger Lösung.

1.00 g des Öls wurde in Äthanol gelöst und mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Es wurde sehr schnell Wasserstoff aufgenommen. Der intensiv stechende Geruch war nach der Hydrierung verschwunden.

Von dem hydrierten Produkt wurde ein Semicarbazon gemacht. Dies hatte einen Schmelzpunkt von 242°.

2) Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei dem ersten Versuch. Dieses Mal wurde jedoch das Kaliumbisulfat in den Kolben vorgelegt und das Ölbad auf 170° erhitzt. Nun wurde das „Diol“ zugetropft. Bei 87° ging wieder die stechend riechende Flüssigkeit über. In der Vorlage sammelten sich wieder zwei Schichten.

3) In einen Mikrokolben wurden 10.5 ccm Diol und eine Spatelspitze Kaliumbisulfat vorgelegt. Dieses Mal wurde mit freier Flamme erhitzt. Die Reaktion ging sehr stürmisch vor sich und bei ca. 140° (soweit bei freier Flamme überhaupt eine Temperatur-Kontrolle sinnvoll ist) ging die bereits erwähnte Flüssigkeit über. Bei einem schnellen Destillieren mit der freien Flamme ist die Ausbeute wesentlich grösser als bei dem langsamen Destillieren im Ölbad. Es polymerisierte dabei wesentlich weniger Material. Als 8.5 ccm Flüssigkeit in der Vorlage waren, es war zum grössten Teil eine gelbe Schicht, während am Boden einige weisse Tropfen schwammen, wurde der Rückstand fest. Das gelbe Öl wurde nun in Methanol

gelöst und mit Raney-Nickel versehen und hydriert. Es nahm wieder sehr schnell Wasserstoff auf und der scheussliche Geruch verschwand. Nun wurde das Methanol abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit der Vakuumdestillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 87°/9 Torr als farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch über.

Davon wurde ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon gemacht. Der Schmelzpunkt und die Stickstoffanalyse dieses 2.4-Dinitrophenylhydrazons sprachen für das Hydrazon des Tetrahydro- γ -pyrons.

Darstellung des Äthylenketals des Tetrahydro- γ -pyrons (XXIV):

5.40 g „Diol“ wurden mit einer kleinen Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure in einem Erlenmeyerkolben einige Tage stehen gelassen. Bereits nach eintägigem Stehen hatte sich die Substanz dunkelgrün gefärbt und es waren bereits Spuren einer Kristallbildung erkennbar. Nach mehreren Tagen war die Substanz vollständig durchkristallisiert. Der Kristallbrei wurde mit kaltem Äthanol digeriert, wobei sich der braungrüne Schleim löste, während die Kristalle ungelöst zurückblieben. Schmp.: 81°

Zur Analyse wurde die Substanz 4mal aus wenig Methanol umkristallisiert.

Analysen:

$C_7H_{12}O_3$ (144.2)	Ber.	C	58.31	H	8.39
	Gef.	C	58.41	H	8.37

Darstellung von Tetrahydro- γ -pyron:

5.20 g „Diol“ wurden auf dem Dampfbad $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit p-Toluolsulfonsäure erwärmt. Es trat dabei ein eigenartiger süßlicher Geruch auf, der zum Schluss in einen stechenden Geruch überging. Das zähflüssige „Diol“ wurde beim Erwärmen immer dünnflüssiger. Nach Beendigung der Reaktion wurde die entstandene Substanz der Vakuumdestillation unterworfen.

Sdp.₂₀: 72°

Ausbeute: 3.20 g (100% d. Th.)

Von dieser Flüssigkeit wurde zur Charakterisierung ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon gemacht. Der Schmelzpunkt von 187° und die quantitative Analyse bestätigen das geforderte Tetrahydro- γ -pyron.

Versuch einer Addition von Acetondicarbonsäuredimethylester
an den 3-Ketopentadien-1,4-dicarbonsäure-1,5-dimethylester:

In 70 ccm abs. Dioxan und in 10.0 g (0.057 Mol) frisch destilliertem Acetondicarbonsäure-dimethylester wurde eine katalytische Menge Natrium gelöst. 1.98 g (0.01 Mol) 3-Ketopentadien-1,4-dicarbonsäure-1,5-dimethylester wurden in 70 ccm abs. Dioxan heiss gelöst und zu der vorgelegten Lösung unter Rühren heiss zugetropft. Anschliessend wurde noch 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahl-Vakuum abdestilliert. Der Rückstand konnte durch Anreiben mit Methanol zur Kristallisation gebracht werden. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 6.30 g (71% d.Th.)

Schmp.: 145°

Die erhaltene Verbindung konnte eindeutig als 3,5-Dioxy-2,4-dicarbomethoxy-phenylessigsäuremethylester identifiziert werden. Die genannte Verbindung entsteht als Selbstkondensationsprodukt des Acetondicarbonsäuredimethylesters.

Darstellung des 1,2,2-Tricarbomethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylesters (XXV):

In 70 ccm abs. Dioxan und 10 ccm abs. Methanol wurde ein Körnchen Natrium gelöst. Dazu wurden 6.6 g (0.05 Mol) frisch dest. Malonsäuredimethylester gegeben. Nun wurde unter Rühren eine heisse Lösung von 4.95 g (0.025 Mol) 3-Ketopentadien-1,4-dicarbonsäure-1,5-dimethylester in 80 ccm Dioxan zugetropft und anschliessend 2.5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach kurzer Zeit verfärbte sich die Lösung dunkelbraun. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahl-Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand mit Äther angerieben. Dabei trat Kristallisation ein. Die dabei erhaltenen Kristalle wurden in Methanol mit Aktiv-Kohle aufgekocht und aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt gibt bei Zimmertemperatur mit Kaliumpermanganat und Brom keine Reaktion. Es ist in Dioxan löslich.

Die Infrarotaufnahme zeigte keine Absorptionen einer Äthylengruppe. Der 3-Ketopentadien-1,4-dicarbonsäure-1,5-dimethylester hat die Doppelbindungsschwingung bei 1610 cm^{-1} . Die Aufnahmen wurden von den Presslingen der entsprechenden Substanzen ausgeführt.

Ausbeute: 5.30 g (63% d.Th.)

Schmp.: 117°

Zur Analyse wurde das Produkt aus Äther umkristallisiert.

Analysen:

4.500 mg Subst., 8.419 mg CO₂, 2.310 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₈ O ₉ (330.3)	Ber.	C	50.91	H	5.49
	Gef.	C	51.05	H	5.74

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Campher durchgeführt und ergab den Wert 304.

Eine fast quantitative Ausbeute des Malonsäuredimethylester-Adduktes wird auf folgende Weise erhalten:

In einem 1 Liter Rundkolben werden 550 ccm abs. Dioxan, 30 ccm abs. Methanol, ein erbsengrosses Stück Natrium als Katalysator und 41.0 g (0.31 Mol) frisch destillierter Malonsäuredimethylester vorgelegt. Auf den Rundkolben wird ein Soxhlet aufgesetzt. 40.0 g (0.20 Mol) 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-dimethylester werden in eine Extraktionshülse gegeben, diese in den Soxhlet eingesetzt und das Produkt wird nun extrahiert. Um die angegebene Menge Ester zu extrahieren sind etwa 4 Stunden erforderlich. Anschliessend wird noch eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung verfärbt sich gleich zu Beginn der Extraktion hellrot; es tritt dann keine weitere Farbvertiefung mehr auf. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel bei 10 Torr abdestilliert. Es bleibt ein hellbraunes, sehr viskoses Öl zurück. Dieses wird durch Anreiben mit Methanol zur Kristallisation gebracht. Durch Hinzufügen von Impfkristallen kann die Kristallisation beschleunigt werden. Dies ist jedoch meistens nicht erforderlich. Die Kristalle sind farblos und bereits sehr rein. Der Rohschmelzpunkt liegt zwischen 111-115°. Das Produkt wird aus Methanol umkristallisiert. Aus der Mutterlauge kann noch weiteres reines Produkt gewonnen werden.

Ausbeute: 64.1 g (96% d.Th.)

Schmp.: 117°

Darstellung des 2.4-Dinitrophenylhydrazons des 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylesters (XXVI)

0.10 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 0.5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und tropfenweise 0.8 ccm Wasser zugegeben. Die entstandene Lösung wurde mit 2.5 ccm Methanol verdünnt. 0.20 g von dem erhaltenen Additionsprodukt wurde in 5 ccm Methanol in der Hitze gelöst und das Reagens zugefügt. Über Nacht hatten sich gelbe lange Nadeln abgeschieden.

Schmp.: 205-207°

Zur Analyse wurde die Substanz aus Methanol umkristallisiert.

Analyse:

3.845 mg Subst., 0.400 ccm N₂ bei 29° u. 716 Torr

C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₁₂ (510.4)	Ber.	N	10.98
	Gef.	N	11.08

Darstellung des 1.2.2-Tricarbäthoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäureäthylesters (XXVII):

In einem 500 ccm Dreihalskolben werden 200 ccm abs. Äthanol, 45.7 g (0.22 Mol) frisch dest. Malonsäurediäthylester und eine katalytische Menge Natrium vorgelegt. Die Lösung wird am Rückflusskühler erhitzt. Nun wird unter Rühren eine heisse Lösung von 15.8 g (0.07 Mol) 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-diäthylester in 80 ccm abs. Äthanol zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird die Lösung noch 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Danach wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der zurückbleibende flüssige Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird 2mal mit Wasser gewaschen und dann über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Calciumchlorid wird der Äther im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das zurückbleibende Öl im Hochvakuum fraktioniert. Der zunächst destillierende Malonsäurediäthylester ist leicht vom gewünschten Produkt abzutrennen.

Im Infrarotspektrum des 3-Ketopentadien-1.4-dicarbonsäure-1.5-diäthylesters liegen die Doppelbindungsabsorptionen bei 1625 und 1650 cm⁻¹. Bei dem Äthylesteraddukt sind diese Banden verschwunden. Die Verbindungen wurden als Presslinge der Infrarotaufnahme unterworfen.

Ausbeute: 26.1 g (96% d.Th.)

Sdp._{0.004}: 168°

Analysen:

4.912 mg Subst., 10.08 mg CO₂, 2.93 mg H₂O

C ₁₈ H ₂₆ O ₉ (386.4)	Ber.	C	55.95	H	6.78
	Gef.	C	56.00	H	6.67

Darstellung der 1.2-Dicarboxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäure (XXVIII):

3.00 g 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylester wurden mit 30 ccm halbkonz. Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Substanz ging schnell und mit schwach gelber Farbe in Lösung. Die Farbe vertiefte sich nicht weiter. Nach dem Abdestillieren der Säure im Wasserstrahlvakuum wurde das zurückgebliebene feste Produkt 1 Stunde auf 140° erhitzt, wobei heftige Kohlendioxydentwicklung eintrat.

Ausbeute: 2.00 g (95% d.Th.)

Zers.P.: 202-205°

Zur Analyse wurde das Produkt aus Äther umkristallisiert.

Analysen:

4.892 mg Subst., 8.365 mg CO₂, 2.030 mg H₂O

C ₉ H ₁₀ O ₇ (230.2)	Ber.	C	46.96	H	4.38
	Gef.	C	46.66	H	4.64

Darstellung des 1,2-Dicarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylesters (XXIX):

8.35 g 1,2-Dicarboxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäure werden in Methanol gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung wird eine ätherische Diazomethanol-Lösung zuge-
tropft, bis eine leichte Gelbfärbung und das Aufhören der stürmischen Stickstoff-
entwicklung das Ende der Reaktion anzeigt. Der Äther und das Methanol werden
im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Das zurückbleibende hellgelbe Öl kann
nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es wird der Hochvakuumdestillation un-
terworfen. Dabei destilliert ein viskoses farbloses Öl.

Ausbeute: 9.35 g (95% d.Th.)

Sdp._{0.005}: 143°

Analysen:

4.471 mg Subst., 8.64 mg CO₂ 2.38 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₇ (272.2)	Ber.	C	52.94	H	5.92
	Gef.	C	52.74	H	5.96

Die Veresterung gelingt auch mit Methanol und einer katalytischen Menge
Schwefelsäure, jedoch sind dabei die Ausbeuten schlechter.

Darstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons des 1,2-Dicarbmethoxy-4-oxo-
cyclopentyl-3-essigsäuremethylesters (XXX):

0.10 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 0.5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst
und zu der Lösung unter Rühren 0.8 ccm Wasser tropfenweise zugefügt. Diese Lö-
sung wurde mit 2.5 ccm Methanol verdünnt.

0.22 g 1,2-Dicarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylester wurden
in 5.0 ccm Methanol gelöst und dazu die Reagenslösung gegeben. Bereits nach
wenigen Minuten bildete sich ein Niederschlag. Nach 15stündigem Stehen wurde
abfiltriert. Die langen gelben Spiesse wurden aus einem Gemisch von Dioxan
und Methanol umkristallisiert.

Schmp.: 190°

Analyse:

4.375 mg Subst., 0.480 ccm N₂ bei 25° und 758 Torr

C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₁₀ (452.4)	Ber.	N	12.39
	Gef.	N	12.54

Verseifung, Decarboxylierung und Methylierung des 1.2.2-Tricarbäthoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäureäthylesters:

3.25 g 1.2.2-Tricarbäthoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäureäthylester wurden mit 30 ccm halbkonz. Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde im Wasserstrahlvakuum die Salzsäure abdestilliert und eine Stunde der zurückbleibende feste Rückstand zur Decarboxylierung auf 140° erhitzt. Die decarboxylierte Säure wurde in Methanol gelöst und mit einer ätherischen Diazomethanolösung behandelt, bis eine leichte Gelbfärbung der methanolischen Lösung das Ende der Reaktion anzeigte. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Methanols blieb ein hellgelbes Öl zurück, das im Hochvakuum destilliert wurde.
Sdp._{0.001}: 140°

Durch eine Infrarotaufnahme wurde die Identität dieses Produkts mit dem bereits dargestellten 1.2-Dicarbäthoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylester (XXIX) bewiesen.

Versuche zur Spaltung der 1.2-Dicarboxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäure:

a) 2.15 g „Tricarbonsäure“ wurden mit 20 ccm konz. Salzsäure 4 Tage lang unter Rückfluss gekocht. Die hellgelbe Farbe, mit der die Tricarbonsäure in Lösung ging, änderte sich dabei nicht. Nach Beendigung der angegebenen Reaktionszeit wurde die Salzsäure im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Aus dem Rückstand konnte das Ausgangsprodukt in quantitativer Ausbeute wieder erhalten werden.

b) 1.86 g „Tricarbonsäure“ wurden in 28 ccm konz. Salzsäure aufgenommen und im Bombenrohr 8 Stunden auf 200° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktionszeit war bereits eine leichte Verharzung des Reaktionsproduktes zu erkennen. Es wurde von den schwarzen, harzigen Schmierern abfiltriert und das dunkelbraune Filtrat mit Aktiv-Kohle gereinigt. Von dem Filtrat wurde die Salzsäure im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Äther umkristallisiert.

Ausbeute: 1.60 g (87% d.Th.)

Zers.P.: 202-203°

Die Infrarotaufnahme der Substanz war mit der des Ausgangsprodukts identisch.

c) 2.41 g "Tricarbonsäure" wurden in 25.0 ccm 10proz. Natriumhydroxyd gelöst und 20 Stunden unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde die Lösung mit halbkonz. Salzsäure angesäuert. Da selbst nach 24stündigem Stehen im Eisschrank keine Kristalle ausgefallen waren, wurde die wässrige Lösung 48 Stunden mit Äther perforiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers konnte fast das ganze Ausgangsprodukt wieder gewonnen werden.

Darstellung des Lactons der 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXI):

2.15 g 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylester wurden in 20 ccm Dioxan gelöst, mit 100 ccm Methanol und 5.0 g Raney-Nickel versetzt und 6 Stunden bei Zimmertemperatur hydriert. Zum Schluss wurde einige Minuten auf 60° erhitzt und warm vom Katalysator abfiltriert. Vom Filtrat wurde das Methanol und das Dioxan im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Es blieben farblose, derbe Nadeln zurück. Diese wurden aus Methanol umkristallisiert. Diese neu erhaltene Verbindung war wesentlich weniger löslich in Methanol, als das Ausgangsprodukt. Mit Kaliumpermanganat reagierte das neu gewonnene Produkt nicht.

Die Infrarotaufnahme der Substanz war mit dem Spektrum des Ausgangsprodukts nicht identisch. Die Ketoabsorption des Ausgangsprodukts liegt bei 1740 cm^{-1} . In der neu erhaltenen Verbindung liegen die Ketoabsorptionen bei 1740 und 1785 cm^{-1} . Im Spektrum der neuen Verbindung ist weder eine Hydroxyl- noch eine Äthylengruppen-Absorption vorhanden. Die Aufspaltung der Ketobande lässt auf eine Lactonisierung schliessen. Die Substanzen wurden als Presslinge vermessen.

Ausbeute: 1.79 g (92% d.Th.)

Schmp.: 169°

Analysen:

3.940 mg Subst., 7.488 mg CO₂, 1.840 mg H₂O

C ₁₃ H ₁₆ O ₈ (300.3)	Ber.	C	52.00	H	5.37
	Gef.	C	51.86	H	5.23

Bei Wiederholungen des obigen Versuchs ging die Reduktion der Ketogruppe und anschliessende Methanolabspaltung unter Ausbildung des Lactonringes nicht immer so leicht wie oben beschrieben. Bei Anwendung der beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde bei einigen Ansätzen nur sehr wenig Lacton erhalten, während zum grössten Teil das Ausgangsprodukt zurückgewonnen wurde. Vielfach musste deshalb die Lösung 24 Stunden bei 80° hydriert werden, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen.

Versuch zur Bildung eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons der Verbindung XXXI:

0.10 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 0.5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, dazu wurden 0.8 ccm Wasser unter Rühren zugetropft und schliesslich wurde die Lösung mit 2.5 ccm Methanol verdünnt.

0.20 g der Verbindung XXXI wurden in 5 ccm Methanol bei 50° gelöst und dazu die Reagenslösung gegeben. Selbst nach 3 Tage langem Stehen im Eisschrank fielen keine Kristalle aus.

Versuch zur katalytischen Reduktion des Lactons der 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure mit Platin als Katalysator:

1.34 g des Lactons wurden in 150 ccm Dioxan gegeben, mit 1.00 g Platinoxid versetzt und 4 Stunden bei 85° hydriert. Anschliessend wurde vom Katalysator abgesaugt und das Dioxan im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der zurückgebliebene feste Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert, worauf in quantitativer Ausbeute das Ausgangsprodukt wieder erhalten wurde.

Versuch zur Spaltung des Lactonringes des Lactons der 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure:

1.55 g des Lactons der 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure wurden in der Siedehitze in der entsprechenden Menge Methanol gelöst. In die unter Rückfluss kochende Lösung wurde Bromwasserstoff eingeleitet. Nachdem die Lösung mit Bromwasserstoff gesättigt war, wurde noch eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht und anschliessend das Methanol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Es blieben farblose lange Nadeln zurück. Der qualitative Halogennachweis war negativ.

Ausbeute: 1.22 g (78% d.Th.)

Schmp.: 168-169°

Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt gab keine Depression.

Darstellung des Lactons der 1.2-Dicarboxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXII):

0.98 g Lacton der 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure wurden in der Hitze mit der zur Lösung nötigen Menge Methanol versetzt und dann bis zur Sättigung der Lösung Bromwasserstoff eingeleitet. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde im Bombenrohr 8 Stunden auf 120° erhitzt. Nach der angeführten Zeit zeigten sich im geschlossenen Bombenrohr 2 flüssige Phasen. Eine farblose

Phase war unten und eine hellrote Phase oben. Beim Öffnen des Rohres entwich die farblose untere Schicht gasförmig. Es handelte sich um Methylbromid. Von der zurückgebliebenen Schicht wurde das Methanol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Es blieb ein weinrotes zähflüssiges Öl zurück, das sehr schwer kristallisierte. Es konnte mühevoll aus Aceton umkristallisiert werden. Das erhaltene Produkt reagierte nicht mit Kaliumpermanganat. Eine qualitative Analyse zeigte kein Halogen. Wegen des sehr verlustreichen Umkristallisierens wurde keine Ausbeute bestimmt. Schmp.: 181°

Analysen:

4.493 mg Subst., 8.26 mg CO₂, 1.86 mg H₂O

C ₉ H ₁₀ O ₆ (214.2)	Ber.	C	50.47	H	4.71
	Gef.	C	50.17	H	4.64

Darstellung der 1.2-Dicarboxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXIII):

5.22 g Lacton der 1.2.2-Tricarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure wurden mit 20 ccm halbkonz. Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach 10 Minuten Kochen ging der Ester mit gelber Farbe in Lösung. Nach Beendigung der Reaktion wurde im Wasserstrahlvakuum die Salzsäure abdestilliert. Der zurückgebliebene feste Rückstand wurde noch 2 Stunden auf 150° erhitzt. Der nunmehr zähe Rückstand ist in Eisessig und Wasser löslich. Er konnte aus einem Eisessig/Äther-Gemisch umkristallisiert werden. Dabei wurden farblose ganz kleine Kristalle erhalten.

Ausbeute: 3.75 g (93% d.Th.)

Zers.P.: 176-180°

Analysen:

3.460 mg Subst., 5.890 mg CO₂, 1.570 mg H₂O

C ₉ H ₁₂ O ₇ (232.2)	Ber.	C	46.55	H	5.21
	Gef.	C	46.45	H	5.08

Darstellung des Lactons der 1.2-Dicarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXIV):

0.75 g 1.2-Dicarboxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure wurden in Methanol gelöst. Nun wurde eine ätherische Diazomethanolösung zu der methanolischen Lösung der Säure XXXIII zugetropft bis das Auftreten einer leichten Gelbfärbung das Ende der Reaktion anzeigte. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Methanols blieb ein gelbes Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Produkt wurde im Hochvakuum destilliert, jedoch konnte

wegen der geringen Menge kein Siedepunkt ermittelt werden. Es destillierte bei 0.001 Torr ein ganz hellgelbes viskoses Öl, welches Kaliumpermanganat entfärbt.

Analysen:

3.052 mg Subst., 6.092 mg CO₂, 1.750 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₄ O ₆ ^d (242.2)	Ber.	C	54,54	H	5,83
	Gef.	C	54,47	H	6,42

Darstellung des 1,2-Dicarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure-methylesters (XXXV):

4.15 g 1,2-Dicarbmethoxy-4-oxo-cyclopentyl-3-essigsäuremethylester wurden in 50 ccm Dioxan gelöst, mit 0.5 g Platinoxid versetzt und 7 Stunden bei 80° hydriert. Nach dem Absaugen vom Katalysator wurde im Wasserstrahlvakuum das Dioxan abdestilliert. Da das zurückbleibende hellgelbe Öl nicht kristallisierte, wurde es im Hochvakuum destilliert. Es resultierte ein farbloses viskoses Öl.

Ausbeute: 4.05 g (97% d. Th.)

Sdp._{0.001}: 155°

Analysen:

3.638 mg Subst., 7.040 mg CO₂, 2.080 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₈ O ₇ (274.3)	Ber.	C	52,55	H	6,62
	Gef.	C	52,81	H	6,40

Darstellung des Lactons der 1,2-Dicarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure (XXXIV):

Zu 2.50 g 1,2-Dicarbmethoxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäuremethylester wurden 600 mg Kaliumbisulfat gegeben. Diese Mischung wurde in einem Metallbad der Vakuumdestillation unterworfen. Das Metallbad wurde langsam aufgeheizt, bis bei einer Badtemperatur von 245° ein farbloses viskoses Öl überging, welches Kaliumpermanganat langsam entfärbte.

Das Infrarotspektrum dieser Verbindung zeigt im Gegensatz zu dem Spektrum des Ausgangsprodukts keine Hydroxylbande bei 3500 cm⁻¹ mehr. Das Spektrum ist völlig gleich mit dem Spektrum der Verbindung, die bei der Veresterung der 1,2-Dicarboxy-4-oxy-cyclopentyl-3-essigsäure mit Diazomethan erhalten wurde. Die Substanzen wurden als Presslinge vermessen.

Ausbeute: 1.71 g (77% d. Th.)

Sdp.₆: 225°

Analysen:

4.320 mg Subst., 8.580 mg CO₂, 2.410 mg H₂O

C₁₁H₁₄O₆ (242.2)

Ber.	C	54.54	H	5.83
------	---	-------	---	------

Gef.	C	54.20	H	6.26
------	---	-------	---	------

Literaturnachweis

- 1) H. Stetter, Angew.Chem. 66, 217 (1954)
- 2) P. Praetorius u. F. Korn, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 2744 (1910)
- 3) H. Stobbe u. E. Färber, Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 1548 (1925)
- 4) F. Straus, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 3294 (1904)
- 5) R.J. Johnson, Org.Syntheses 20, 55
- 6) S. Rajagopalan u. P.V.A. Raman, Org.Syntheses 25, 51
- 7) W.S. Emerson u. R.I. Longley, Org.Syntheses 33, 25
- 8) W.H. Perkin jun. J.chem.Soc. 65, 585 (1894)
- 9) H. Stetter, Ber.dtsch.chem.Ges. 89, 1922 (1956)
- 10) W. Voser, O. Jeyer u. L. Ruzicka, Helv.chim.Acta 35, 505 (1952)
- 11) H.R. Billica u. H. Adkins Org.Syntheses III/176
- 12) H. Stetter u. O.E. Bänder Ber.dtsch.chem.Ges. 89, 1922 (1956)
- 13) N. Nazarov u. I.V. Torgov, Bull.acad.sci. U.R.S.S.
Classe sci.chim. 1946
- 14) M. Kühn, J.prakt.Chem. 156, 103 (1940)
- 15) M. Viscontine u. C. Ebnöther, Helv.chim.Acta 34, 117 (1951)
- 16) Liebigs Ann.Chem. 570, 26 (1950)

Lebenslauf

Am 2.12.1929 wurde ich als Sohn des damaligen Staatsbank-Inspektors Hans Schöppl und seiner Ehefrau Gunda in Amberg geboren. Von 1936 bis 1941 besuchte ich die Volksschule in Amberg und anschliessend die dortige Oberrealschule. 1944 wurde ich zum Wehrdienst eingezogen. Im Juli 1950 legte ich die Reifeprüfung an der Oberrealschule in Amberg ab.

Im Wintersemester 1950/51 wurde ich an der Universität München zum Chemie-Studium zugelassen. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich im Dezember 1953, das Diplom-Chemiker-Hauptexamen im Januar 1956 an der Universität München ab. Daran anschliessend arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Stetter bis November 1957 an meiner Diplom-Arbeit und bis Jan. 1959 an der vorliegenden Doktor-Arbeit.

